

CÍNTIA MARIA CHAGAS

**Determinação de Resíduos de Organoclorados em Água Empregando
Diferentes Técnicas de Extração e Quantificação por Cromatografia em Fase
Gasosa**

Tese apresentada à
Universidade Federal de Viçosa,
como parte das exigências do
Curso de Agroquímica, para
obtenção do título de *Magister
Scientiae*.

Viçosa
Minas Gerais - Brasil
Maio 1997

CÍNTIA MARIA CHAGAS

**Determinação de Resíduos de Organoclorados em Águas Empregando
Diferentes Técnicas de Extração e Quantificação por Cromatografia em Fase
Gasosa**

Tese apresentada à universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Curso de Agroquímica, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

APROVADA: 18 de dezembro de 1996

Prof. João Sabino de Oliveira
(Conselheiro)

Prof. José Humberto de Queiroz

Prof. Tanus Jorge Nagem

Tânia Mara A. G. Peixoto

Profa. Maria Eliana Lopes Ribeiro de Queiroz
(Orientadora)

A Deus.

Aos meus pais (*in memoriam*).

Aos meus irmãos, meus tios e meu marido, Laerte Dias de Carvalho, pelo apoio e incentivo constantes.

AGRADECIMENTO

À Universidade Federal de Viçosa e ao Departamento de Química, pela oportunidade de realização deste curso.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela concessão da bolsa de estudo.

À professora Maria Eliana Lopes Ribeiro de Queiroz, pela orientação, pela dedicação e pelos expressivos ensinamentos.

À Heloísa Maria de Oliveira Horta Franklin e Tânia Mara Amâncio Guerra Peixoto, da Fundação Ezequiel Dias (FUNED), pela amizade, pela atenção e pelo apoio nas diversas etapas deste trabalho.

Aos técnicos José Mauro Ferreira (DEF) e Jorge Luiz Martins Rezende (DEQ), pela contribuição no trabalho prático.

Aos amigos Mauro César Dias e Reinaldo da Silva Gramacho, pela valiosa colaboração nos trabalhos de laboratório.

Aos meus tios Walter Silva de Jesus, Suphia Leão de Jesus e filhos, pelo incentivo, transformando-se em peças fundamentais para o êxito deste trabalho.

Aos professores Antônio Augusto Neves e José Humberto Queiroz, pelo auxílio nas correções deste trabalho.

Aos professores Tanus Jorge Nagem, João Sabino Oliveira, Luiz Carlos Guedes de Miranda e Tânia Toledo de Oliveira, pelo apoio e pela dedicação.

Aos amigos Leonardo Moreira, Marcelo, Márcia, Dorigueto, Eliana Carla, Mara Cristina, Heloísa, Eduardo Monteiro, Marley, Lourdes, Robson, Eduarda, Kelly e Luzia, pelo convívio, pelo apoio e pela amizade.

À secretária do curso de Pós-Graduação em Agroquímica, Solange Starling, pela amizade e pela atenção.

A todos que, direta ou indiretamente, contribuíram de forma positiva para a realização deste trabalho.

BIOGRAFIA

CÍNTIA MARIA CHAGAS, filha de Almiro Irineu Chagas (*in memoriam*) e Eunice Leão Chagas (*in memoriam*), nasceu em 5 de novembro de 1966, em Viçosa-MG.

Em agosto de 1993, graduou-se em Química pela Universidade Federal de Viçosa. Neste mesmo mês e ano, ingressou no curso de Mestrado em Agroquímica na Universidade Federal de Viçosa, tendo defendido tese em dezembro de 1996.

CONTEÚDO

	Página
EXTRATO.....	ix
ABSTRACT.....	xi
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO DE LITERATURA.....	3
2.1. Considerações gerais.....	3
2.2. Inseticidas organoclorados.....	4
2.2.1. Dados gerais.....	4
2.2.2. Histórico.....	5
2.2.3. Aspectos clínicos.....	6
2.2.3.1. Vias de absorção.....	7
2.2.3.2. Aspectos toxicológicos.....	7
2.2.3.3. Sintomas.....	7
2.2.3.4. Diagnóstico.....	7
2.2.3.5. Tratamento.....	8
2.2.4. Legislação.....	8
2.2.5. Resíduos de inseticidas.....	10
2.2.6. Métodos analíticos.....	15
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	19

3.1 Equipamentos e vidrarias.....	19
3.1.1. Vidrarias.....	19
3.1.2. Condições analíticas.....	20
3.1.2.1. Cromatógrafo a gás.....	20
3.1.2.2. Cromatógrafo a gás.....	20
3.2. Inseticidas organoclorados estudados.....	21
3.3. Preparo de soluções-padrão.....	21
3.4. Amostras.....	23
3.4.1. Amostras fortificadas.....	23
3.4.2. Amostras naturais.....	23
3.5. Técnicas de extração.....	24
3.5.1. Extração líquido-líquido.....	26
3.5.2. Destilação e extração simultâneas.....	26
3.6. Otimização da técnica de destilação e extração simultâneas.....	29
3.6.1. Solvente de extração.....	29
3.6.2. Tempo de extração.....	29
3.6.3. Volume de solvente.....	29
3.7. Limite de detecção.....	30
3.7.1. Limite de detecção do aparelho.....	30
3.7.2. Limite de detecção do método.....	30
3.8. Cálculos de recuperação das amostras fortificadas.....	31
3.8.1. Altura do pico.....	31
3.8.2. Área do pico.....	31
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	33
4.1. Análise de amostra-padrão por cromatografia.....	33
4.2. Otimização da técnica de destilação e extração simultâneas.....	40
4.2.1. Solvente de extração.....	40
4.2.2. Tempo de extração.....	42
4.2.3. Volume de solvente.....	45
4.3. Eficiência das técnicas analíticas.....	46

4.3.1. Extração líquido-líquido.....	47
4.3.2. Destilação e extração simultâneas.....	51
4.4. Análise de organoclorados em amostras naturais.....	55
4.5. Eficiência das técnicas analíticas em amostras naturais.....	59
4.6. Limite de detecção.....	64
4.6.1. Limite de detecção do aparelho.....	64
4.6.2. Limite de detecção do método.....	65
4.7. Comparação dos resultados.....	65
5. RESUMO E CONCLUSÕES.....	69
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	71
APÊNDICE.....	77

EXTRATO

CHAGAS, Cíntia Maria, M.S., Universidade Federal de Viçosa, maio de 1997.
Determinação de resíduos de organoclorados em águas empregando diferentes técnicas de extração e quantificação por cromatografia em fase gasosa. Professora orientadora: Maria Eliana Lopes Ribeiro de Queiroz. Professores Conselheiros: Antônio Augusto Neves e João Sabino de Oliveira.

A crescente e indiscriminada utilização de agrotóxicos na agricultura brasileira tem acarretado uma série de impactos ao meio ambiente. Dentre os agrotóxicos de uso comum na agricultura encontram-se os inseticidas organoclorados. Alguns deles foram utilizados indiscriminadamente na década de 60, devido à sua eficiência no controle de pragas. Esses compostos, no entanto, são persistentes e bioacumulativos, de forma que, mesmo com seu uso proibido pela legislação brasileira há vários anos, os níveis residuais são significativos e exigem um monitoramento constante. A extração líquido-líquido é a técnica normalmente recomendada para a extração de organoclorados em águas, seguida de uma etapa de identificação e quantificação por cromatografia em fase gasosa, usando detector de captura de elétrons (CG/DCE). Neste trabalho, procurou-se avaliar a eficiência da técnica de destilação e extração simultâneas em relação à técnica de extração líquido-líquido, para um grupo de 18 compostos

organoclorados. Procurou-se também avaliar a presença desses resíduos nos cursos d'água do Município de Viçosa-MG, onde foram coletadas amostras de água de três pontos diferentes do ribeirão São Bartolomeu. Estas amostras foram submetidas as duas técnicas de extração. Otimizou-se a técnica de destilação e extração simultâneas, determinando-se o tempo ideal de extração (uma hora), o melhor solvente extrator (acetato de etila) e o volume do solvente (7 mL). Para avaliar a eficiência dessas duas técnicas, amostras de água deionizada e de água natural foram fortificadas com 18 padrões de organoclorados. Os extratos obtidos foram analisados por CG/DCE. A técnica de extração líquido-líquido mostrou-se eficiente para 14 organoclorados e a técnica de destilação e extração simultâneas, para 13, dos 18 organoclorados estudados. Os níveis de recuperação variaram de 80 a 114% e de 80 a 100%, para dois níveis de fortificação em água; respectivamente. Em amostras naturais, verificou-se que a técnica de extração líquido-líquido mostrou-se eficiente para 13 organoclorados e a destilação e extração simultâneas, para dez, dos 18 organoclorados estudados, levando-se em consideração o intervalo de recuperação aceitável pela literatura de 80 a 120%. O limite de detecção dos dois métodos foi de $0,6 \text{ pg.}\mu\text{L}^{-1}$. Depois de estabelecidas as condições ideais de extração e análise, foram analisadas as amostras de água do ribeirão São Bartolomeu. Nestas amostras, foram encontrados quatro dos organoclorados estudados, empregando-se a técnica de extração líquido-líquido, o quais estavam em nível superior ao do permitido pela legislação. Ao analisar essas mesmas amostras de água pela técnica de destilação e extração simultâneas, foram encontrados resíduos de três organoclorados, com apenas um estando abaixo do limite permitido pela legislação. Dos resultados encontrados pela técnica de destilação e extração simultâneas, dois foram semelhantes aos da técnica de extração líquido-líquido. Comparando-se a eficiência das duas técnicas de extração, constatou-se que a de destilação e extração simultâneas apresentou resultados próximos aos da de extração líquido-líquido para alguns inseticidas; e, por ser a primeira uma técnica nova, que consome menor volume de solvente, merece maiores estudos.

ABSTRACT

CHAGAS, Cíntia Maria, M.S., Federal University of Viçosa, May 1997.
Determination of organochlorine residues in waters using different techniques for extraction and quantification by gas chromatography.
Advisor Professor: Maria Eliana Lopes Ribeiro de Queiroz. Committee Members: Antonio Augusto Neves and João Sabino de Oliveira.

In Brazil, the increasing and indiscriminate use of agrototoxic in agriculture has caused a sequence of impacts to the environment. Among the agrototoxic commonly used in agriculture are the organochlorine insecticides. In the 60th decade, some of them were indiscriminately used for their efficiency on controlling weeds. However, these chemical products are persistent and bioaccumulative, so even their use has been prohibitive by Brazilian law for several years, the residual levels are significative and require a continuous monitoring. The liquid-liquid extraction is a technique currently recommended for extracting organochlorine compounds in water followed by a stage of identification and quantification by gas chromatography, using an electron capture detector (GC/ECD). This work aimed to evaluate the efficiency of the distillation and simultaneous extraction in relation to liquid-liquid extraction techniques, for a group of 18 organochlorine compounds. Another objective was to verify the presence of these residues in the surface water resources in Viçosa - Minas Gerais State, by collecting water samples at three different points along

São Bartolomeu stream. The samples were submitted to two extraction techniques. It were optimized the distillation and simultaneous extraction technique by determining the ideal extraction time (one hour), the better extractor solvent (ethyl acetate) and the solvent volume (7 mL). In order to determine the efficiency of these two techniques, the samples of deionized water and natural water were fortified with 18 standards of organochlorine compounds. The obtained extracts were analysed by GC/DCE. The liquid-liquid extraction technique was efficient for 14 organochlorine compounds and the distillation and simultaneous extraction technique was efficient for 13 from the 18 organochlorine under study. The recovery levels varied from 80 to 114% and from 80 to 100% for those two levels of fortification in water, respectively. In natural samples, it was verified that the liquid-liquid extraction technique showed to be efficient for 13 organochlorine compounds and so was the distillation and simultaneous extraction technique for 10 from the 18 organochlorine under study, considering the recovery interval from 80 to 120% which is the one acceptable in the literature. The detection limit of both methods was $0,6 \text{ pg}\cdot\mu\text{L}^{-1}$. After establishing the ideal extraction and analysis conditions, the water samples from São Bartolomeu stream were analysed. In samples, four from the studied organochlorine compounds were found by the liquid-liquid extraction technique, which were above the level allowed by legislation. At the analysis of these water samples by the distillation and simultaneous extraction technique, it were found three organochlorine residues but only one being below that limit allowed by legislation. Relative to the results encountered by the distillation and simultaneous extraction technique, two of them were similar to those obtained from the liquid-liquid extraction technique. When comparing the efficiency of both extraction techniques, it was evidenced that either distillation and simultaneous extraction presented results which were approximate to those from the liquid-liquid extraction for some insecticides. Considering that the first one is a new technique which consumes a lower solvent volume, it deserves a more detailed studies.

1. INTRODUÇÃO

Os pesticidas usados no controle das pragas, doenças e ervas daninhas das culturas, ainda que empregados de modo correto, podem causar problemas de ordem ecológica ou de saúde pública.

Os problemas são às vezes sérios, acarretando degradação lenta e, muitas vezes, irrecuperável do ambiente, como a grande mortalidade de peixes, animais silvestres, insetos úteis etc. Isto ocorre porque os ventos e as enxurradas podem levar para grandes distâncias os pesticidas aplicados, contaminando assim rios, lagos e mares, bem como outros recursos naturais.

Esses contaminantes são muitas vezes chamados de resíduos. Segundo AQUINO NETO (1995), resíduos podem ser definidos como substâncias presentes em um meio qualquer e cujas propriedades afetam as características (qualidade) do meio.

A análise de resíduos de pesticidas é relativamente nova no Brasil, porém bastante antiga no mundo. Ela se originou da necessidade que tiveram os cientistas de medir quantidades ínfimas desses pesticidas, após a descoberta da periculosidade e toxicidade destes, mesmo em quantidades muito pequenas. Os métodos convencionais não permitiam a determinação dos resíduos de pesticidas, gerando a necessidade de se aprimorar os métodos cromatográficos (PEREIRA, 1986).

O uso dos pesticidas orgânicos sintéticos certamente causou enorme impacto. Dos compostos inicialmente usados em maior escala, que eram os organoclorados, passou-se ao uso de outros pesticidas, abrangendo os organofosforados, carbamatos, piretróides e toda uma série de derivados de triazinas de uréia, ácido fenoxiacético etc., de tal modo que se levou ao emprego de mais de 300 ingredientes ativos distribuídos em quase 2.000 diferentes formulações, para as mais variadas culturas, finalidades e modalidades de uso (LARA e BATISTA, 1992).

Os clorados apresentam maior poder residual que os fosforados e outros inseticidas e eram, até há poucos anos, os inseticidas menos tóxicos para os animais de sangue quente. Entretanto, os clorados são acumulativos, no tecido adiposo do homem e dos animais domésticos, podendo ocasionar graves problemas. Esta última propriedade não era levada em consideração, e, assim, os clorados foram empregados durante anos, devido à sua maior persistência nas superfícies tratadas e ao seu “baixo poder tóxico” (MARICONI, 1985). Dentre os mais empregados se encontravam o HCH, DDT, Aldrin etc. (BENN e McAULIFFE, 1981).

Tendo em vista que alguns compostos orgânicos apresentam maior tendência para a bioacumulação, têm sido realizadas investigações no sentido de estudar as características, os comportamentos e as técnicas analíticas adequadas para quantificação de resíduos de derivados organoclorados em diferentes meios.

Visando avaliar o impacto ambiental causado pelo uso indiscriminado de organoclorados na região de Viçosa, na década de 60, amostras de água foram analisadas por meio de duas técnicas de extração: extração líquido-líquido, técnicas convencional, e a técnica de destilação e extração simultâneas, técnica pouco estudada para esse tipo de análise, tendo em vista a obtenção de uma técnica analítica sensível, rápida, de fácil manuseio e economicamente viável. Os extratos obtidos foram analisados por cromatografia de fase gasosa, empregando o detector de captura de elétrons.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. Considerações gerais

A crescente utilização de pesticidas na agricultura brasileira tem acarretado uma série de impactos negativos ao ambiente. A possibilidade de contaminação ambiental está diretamente relacionada ao comportamento desses pesticidas em águas (JAVARONI et al., 1991).

A Resolução 12/74 da antiga Comissão Nacional de Normas e Padrão para Alimentos (CNNPA), do Ministério da Saúde, definiu pesticida como: “Substância (ou mistura de substâncias) destinada a prevenir a ação, ou destruir, direta ou indiretamente, insetos, ácaros, roedores, fungos, nematóides, ervas daninhas, bactérias e outras formas de vida animal ou vegetal prejudiciais à lavoura, à pecuária, a seus produtos e outras matérias-primas”. Incluem-se nesses grupos os desfolhantes, os dissecantes e as substâncias reguladoras do crescimento vegetal; excluem-se vacinas, medicamentos, antibióticos de uso veterinário e agentes de controle biológico.

As primeiras substâncias introduzidas na agricultura para o combate às pragas e, ou, doenças foram os compostos de enxofre, cobre, cianetos e derivados arseniacais. Após o término da Segunda Guerra Mundial, compostos químicos já conhecidos no mundo científico e até usados durante a guerra, por causa de suas

propriedades inseticidas, passaram a ser usados na agricultura (LARA e BATISTA, 1992).

Os inseticidas podem ser classificados de diversas maneiras, de acordo com as substâncias químicas que os compõem:

A - Inorgânicos: derivados arseniacais, flúor, mercúrio etc.

B - Orgânicos:

1. De origem vegetal: piretrinas, nicotina, rotenona, anabasina etc.
2. De origem petrolífera: óleos minerais.
3. Sintéticos: clorados, clorofosforados, clorofosforados sistêmicos, fosforados, fosforados sistêmicos, carbamatos, carbamatos sistêmicos, piretróides de origem microbiana e de origem virulífera (GALLO, 1988).

Neste trabalho serão estudados os inseticidas sintéticos clorados, também chamados de organoclorados.

2.2. Inseticidas organoclorados

2.2.1. Dados gerais

Os compostos clorados orgânicos são os produtos químicos que contêm cloro em sua composição. Nesse grupo encontram-se os derivados do clorobenzeno, como DDT (2,2, bis (p-clorofenil) 1,1,1-tricloroetano), DDD (2,2, bis (p-clorofenil) 1,1- dicloroetano) e metoxicloro; os derivados de aclodienos, como aldrin, dieldrin, canfector, clordano, endrin, heptacloro e endosulfan; e os derivados do cicloexano, como HCH (1,2,3,4,5,6-hexaclorocicloexano), lindano e outros organoclorados (GELMINI e NOVO, 1987).

Esses compostos clorados são usados como inseticidas, acaricidas, nematocidas e, às vezes, fungicidas.

Os inseticidas clorados não servem para combater as cochonilhas e os ácaros (raríssimas são as cochonilhas que podem ser combatidas). Algumas espécies de ácaros sofrem a ação de um ou outro organoclorado, mas não são

combatidas de maneira prática, enquanto o endrin e o endosulfan são bons contra um certo número de espécies. Os clorados, em geral, não têm ação aficida, salvo HCH, lindano, endrin e endosulfan, que são ótimos contra numerosas espécies de pulgões (MARICONI, 1985).

É importante ressaltar que a abreviatura do nome BHC é incorreta, pois o hexaclorobenzeno não apresenta propriedade inseticida; a sigla correta seria HCH (hexaclorocicloexano) (LARINI, 1979).

2.2.2. Histórico

Inseticidas são compostos que, aplicados direta ou indiretamente sobre os insetos, em concentrações adequadas, provocam a sua morte. O seu poder tóxico é determinado estabelecendo-se a dose mínima necessária para matar o organismo (GALLO, 1988).

No Brasil vários produtos foram usados após a crise de 1929, quando o algodão substituiu parte das culturas de café na região Centro-Sul. Nessa ocasião, outras lavouras passaram a ter importância econômica, como o milho e a cana-de-açúcar. Os principais produtos usados nessas culturas foram enxofre, cal, sais de cobre e sais de arsênico (LARA e BATISTA, 1992).

O uso de inseticidas clorados surgiu por ocasião da Segunda Guerra Mundial. O primeiro inseticida a ser empregado foi o DDT, e, logo após, desencadeou-se o aparecimento de uma série de novos produtos à base de cloro. Os clorados se caracterizam por possuírem longo efeito residual, sendo, de modo geral, menos tóxicos aos animais de sangue quente do que os fosforados (GALLO, 1988).

No início dos anos 60 começou-se a observar a tendência desses compostos lipossolúveis de se acumularem no organismo. Esse fenômeno tornou-se evidente quando estudiosos, em distintos pontos do globo, determinaram os níveis de resíduos em certos predadores, verificando que estes níveis eram consideravelmente superiores aos das suas presas (ROBINSON, 1967).

Mais recentemente, sobretudo nas duas últimas décadas, interesses maiores surgiram no sentido de estudar as características dos compostos orgânicos que apresentavam maior tendência para bioacumulação. Entre estes, situam-se os hidrocarbonetos clorados, que têm um alto nível de estabilidade nos organismos vivos. Esta estabilidade excepcional é devida:

- à alta proporção de ligações químicas não-polares;
- à baixa solubilidade em água;
- ao peso molecular inferior a 300; e
- à sua forma não-ionizada ou apenas ligeiramente ionizada, quando em presença da água.

Essas características conferem aos inseticidas organoclorados uma elevada persistência em diferentes meios (água, ar, solo e biota) e um caráter acumulativo no tecido adiposo de seres vivos distintos (LINO e SILVEIRA, 1990).

2.2.3. Aspectos clínicos

Os organoclorados são tóxicos para o homem e outros mamíferos e, por isso, não são considerados “inseticidas ideais”.

As intoxicações são menos comuns nos meios rurais mais adiantados. Em zonas mais atrasadas, os envenenamentos são mais comuns, pois muitos agricultores não têm conhecimento dos perigos a que se expõem. Sob condições normais de uso e com a adoção de precauções recomendadas pelos fabricantes e institutos oficiais, quase sempre as intoxicações são evitadas.

É muito importante familiarizar os agricultores com o quadro clínico provocado pelo uso de agrotóxico. No caso dos organoclorados, os aspectos clínicos a serem destacados são os citados a seguir (GALVÃO, 1980):

2.2.3.1. Vias de absorção

São elas: oral, respiratória e dérmica (LARINI, 1979 e GALVÃO, 1980).

A contaminação do homem por agrotóxicos pode ocorrer, de modo geral, de duas maneiras: através da exposição ocupacional, no manuseio dos agrotóxicos desde sua fabricação até sua aplicação, e pela exposição ambiental, segundo Bevenue (1976), citado por MACHADO NETO (1991).

2.2.3.2. Aspectos toxicológicos

Atuam sobre o sistema nervoso central, mas o mecanismo de ação não está perfeitamente esclarecido. Os compostos organoclorados armazenam-se no tecido adiposo do homem e dos animais, devido à grande solubilidade desses compostos nas gorduras e por sua baixa reatividade biológica (ALMEIDA, 1976).

2.2.3.3. Sintomas

São eles: cefaléia, náuseas e vertigens. Em alguns casos há sinais de falta de coordenação do tipo cerebelar e ataques epilépticos, com convulsão de duração variável (LARINI, 1979). Outros sintomas são: anorexia, perda de peso, mal-estar geral, transpiração excessiva, alteração dos reflexos profundos e superficiais, reflexos pupilares lentos, tremores etc. (PRINCI, 1954).

2.2.3.4. Diagnóstico

O diagnóstico poderá ser feito pela dosagem do teor de resíduos de inseticidas organoclorados no sangue, utilizando-se a técnica de cromatografia

em fase gasosa com detector de captura de elétrons. DALE et al. (1966) e JAGER (1970) escolheram o sangue como material biológico mais adequado para determinação de resíduos de organoclorados. As concentrações de inseticidas organoclorados no sangue estão correlacionadas com o total depositado no tecido adiposo, e a concentração no sangue circulante tende a corresponder ao teor existente no cérebro, sítio de ação dos inseticidas organoclorados (AZEVEDO, 1979; ALBERT, 1981).

2.2.3.5. Tratamento

Os casos de excitação neurológica são tratados com barbitúricos. Iniciar com o thionembital por via intravenosa e continuar com fenobarbital (Gardenal ou Luminal), por via intramuscular, ou por via oral, se o paciente puder deglutir. Nos casos agudos, o Nembutal é o mais indicado, por sua atuação rápida (LARINI, 1979; GALVÃO, 1980).

2.2.4. Legislação

O uso indiscriminado e inadequado de pesticidas, particularmente dos compostos organoclorados, tem resultado em sérios problemas, como: poluição de água, solo e ar, eliminação de insetos úteis, intoxicação em animais de sangue quente e frio e contaminação dos alimentos e do próprio homem (OLIVEIRA et al., 1987). Preocupados com a problemática levantada pela presença desses resíduos, muitos países lançaram restrições e, em muitos casos, baniram definitivamente o seu uso. Atualmente, em vários países, estão sendo fixados padrões e limites máximos de tolerância de resíduos destes pesticidas organoclorados.

Em Portugal, só muito recentemente foram proibidos, pela Portaria n^o 660/88 de 30 de setembro, os seguintes compostos organoclorados persistentes:

aldrin, clordano, dieldrin, DDT, endrin, HCH, heptacloro, hexaclorobenzeno e toxafeno (LINO e SILVEIRA, 1990).

A EPA (Environmental Protection Agency) proibiu, em 1972, o uso de alguns organoclorados, como DDT e aldrin. Em 1975, também suspendeu o uso de outros dois organoclorados: heptacloro e clordano (HODGES, 1977).

O Brasil proibiu, em todo território nacional, a comercialização, o uso e a distribuição dos produtos agrotóxicos organoclorados, destinados à agropecuária, dentre outros: aldrin, BHC, canfeno clorado (toxafeno), DDT, dodecacloro, endrin, heptacloro, lindane, endosulfan, nonacloro, pentaclorofenol, dicofol e clorobenzilato (BRASIL, 1985).

O Ministério do Desenvolvimento Urbano e Meio Ambiente, através da Resolução nº 20, de 18 de junho de 1986, estabeleceu, para resíduos de organoclorados, os seguintes limites máximos permitidos em águas doces (classe 3), apresentados no Quadro 1 (BRASIL, 1986).

Os valores do Quadro 1 correspondem aos valores da classe 3 (Resolução nº 20) e aos valores estabelecidos para água potável pela Portaria nº 36 do Ministério da Saúde.

Quadro 1 - Limites máximos de organoclorados permitidos em águas doces (classe 3)

Pesticidas organoclorados	Limites máximos ($\mu\text{g.L}^{-1}$)
Aldrin	0,03
Clordano	0,3
DDT	1,0
Dieldrin	0,03
Endrin	0,2
Endosulfan	150
Epóxido de heptacloro	0,1
Heptacloro	0,1
Lindano (gama-BHC)	3,0
Metoxicloro	30,0
Dodecacloro + Nonacloro	0,001
Bifenilas Policloradas (PCB's)	0,001

Fonte: BRASIL (1986).

2.2.5. Resíduos de inseticidas

O controle dos níveis de resíduos nos alimentos tornou-se uma necessidade não só para a proteção da saúde pública, como também para orientação das ações governamentais. Entre os contaminantes químicos, os resíduos de pesticidas, principalmente os organoclorados, representam uma grande preocupação, por serem esses compostos os mais persistentes, tanto na água como no solo, nas plantas e nos animais, e também porque sua degradação origina metabólitos também tóxicos e persistentes (LARA e BARRETO, 1972).

A duração do efeito de um pesticida e sua permanência no meio ambiente estabelecem a persistência desse composto, sendo esta influenciada pela estrutura

química do composto e pelas condições ambientais, segundo Musumeci (1992), citado por SOCCOL et al. (1994).

A água constitui um dos elementos fundamentais para a sobrevivência dos organismos nos ecossistemas. Se ela estiver contaminada por agrotóxicos, pode-se considerar que todos os demais elementos bióticos e abióticos do ecossistema também estão ou ficarão contaminados, pois a água está presente em todas as partes (MACHADO NETO, 1991).

O uso indevido de agrotóxicos, o desmatamento das margens dos cursos d'água e a exploração mineral inadequada estão degradando a qualidade dos recursos hídricos. Quem provocar, pelo uso direto ou indireto de agrotóxicos ou de qualquer outra substância química, a morte de espécies da fauna ictiológica (qualquer tipo de peixe) existente em rios, lagos, açudes, baías ou mar territorial brasileiro fica sujeito a pena de dois a cinco anos de reclusão (Lei nº 5197/67, com alteração da Lei nº 7653/88) (MACHADO, 1995).

Resultados experimentais mostram que peixes que vivem em águas contaminadas por agrotóxicos persistentes, como os organoclorados, alimentando-se de plâncton, algas e microcrustáceos, tendem a concentrar pesticidas em seus organismos em níveis 10 a 50.000 vezes superiores aos existentes em seus habitats, dependendo do agrotóxico e da espécie do peixe. A partir dos peixes, os anfíbios, as aves e os mamíferos, que são os predadores finais na cadeia alimentar, podem igualmente apresentar em seus organismos concentrações de DDT e HCH, ou de outros agrotóxicos persistentes, 10, 100, 1.000 ou mesmo dezenas de milhares de vezes os níveis da água em que vivem ou do ambiente que freqüentam, segundo Paschoal (1979), citado por BERBERT e CRUZ (1984).

A contaminação das águas pode ocorrer, por exemplo, pela aplicação direta de agrotóxico em espelhos d'água, para controle de larvas de insetos vetores de doenças. Em amostras de águas colhidas a 500 m do local da aplicação de HCH, para controle de "borrachudos" (simulídeos), na região litorânea de São

Paulo, 14 dias após ainda foram detectados teores de lindano (isômero gama HCH) de $70 \mu\text{g.L}^{-1}$ (ALMEIDA, 1972).

Pesquisas feitas por LARA e BARRETO (1972), para determinação de resíduos de pesticidas clorados em 59 amostras de água de nascentes de poços, de superfície e de algumas águas tratadas para abastecimento na região da capital de São Paulo, mostraram a presença de isômeros alfa, beta e gama HCH, encontrados em todas as amostras; DDT, em três; e traços de Aldrin, em uma. Os níveis de HCH total (soma dos isômeros) foram da ordem de $2 \mu\text{g.L}^{-1}$. Estes níveis mostram que a contaminação existente nessas águas está abaixo dos níveis admitidos pela legislação.

Em águas das cidades de São Carlos e Araraquara (SP), em 1981, foram detectados resíduos de HCH em todas as amostras analisadas, variando de 0,12 a $1,1 \mu\text{g.L}^{-1}$; o DDT foi encontrado na maioria das amostras, alcançando níveis de $9 \mu\text{g.L}^{-1}$; o endosulfan, em quase todas as amostras, em níveis de até $3,1 \mu\text{g.L}^{-1}$; e o clordano, em algumas amostras, em níveis de até $1,3 \mu\text{g.L}^{-1}$. Constatou-se também que os filtros das estações de tratamento de água retêm parte dos resíduos dos agrotóxicos. As águas da cidade de São Carlos estavam mais contaminadas que as de Araraquara. Entretanto, os níveis encontrados indicavam que os índices de contaminação destas águas por organoclorados não eram muito elevados até 1981 e estavam dentro dos níveis permitidos pela legislação em vigor no Brasil (CÁCERES et al., 1981).

BERBERT e CRUZ (1984), ao analisarem os rios e lagos da região cacaueira do sul da Bahia, encontraram resíduos de HCH em todos os rios analisados, variando de 0,40 a $0,66 \mu\text{g.L}^{-1}$. Nos lagos, os níveis máximos alcançados foram de 0,5 e $0,9 \mu\text{g.L}^{-1}$.

Woodrow et al. (1989), citados por MACHADO NETO (1991), estudaram a presença de resíduos nas águas de lavagem de tanques de pulverização aérea de agrotóxicos e verificaram que a primeira água de lavagem sempre apresenta algum nível de contaminação, cuja concentração pode variar de 1,00 a 11,70% da concentração inicial dos agrotóxicos nas caldas de

pulverização. A segunda e terceira águas de lavagem também apresentaram um certo nível de contaminação, embora em concentrações significativamente menores que as da primeira água de lavagem.

OLIVEIRA et al. (1987) analisaram 30 amostras de sangue de indivíduos, na faixa etária de 20 a 55 anos, pertencentes à comunidade da Faculdade de Farmácia da UFMG. Estes indivíduos não tiveram qualquer contato ou exposição direta com inseticidas organoclorados. Apesar disso, as análises mostraram a presença do pp'-DDE, principal produto de biotransformação do DDT. A concentração do pp'-DDE variou de 3,2 a 69 $\mu\text{g.L}^{-1}$; os demais metabólitos e isômeros do DDT não foram detectados. Doze amostras apresentaram picos que foram identificados como β HCH numa concentração que variou de 2,1 a 8,5 $\mu\text{g.L}^{-1}$. Apenas três amostras revelaram a presença do isômero γ HCH numa concentração cuja variação foi de 0,7 a 0,9 $\mu\text{g.L}^{-1}$. A Portaria nº 12 de 6 de junho de 1983, da Secretaria de Segurança e Medicina do Trabalho, cita como valor normal (VN) para lindano (isômero γ do HCH) uma concentração de até 0,4 $\mu\text{g.L}^{-1}$, porém não faz referência aos demais isômeros do HCH, nem tampouco do HCH total. Quanto ao DDT, está previsto um valor normal de até 30 $\mu\text{g.L}^{-1}$, correspondendo provavelmente ao DDT total (soma dos isômeros e metabólitos).

OLIVEIRA e TOLEDO (1995) determinaram resíduos de pesticidas endossulfan e clorotalonil em morangos coletados na Ceasa de Campinas, em três épocas diferentes. Dos morangos coletados, 26,6% estavam contaminados por endossulfan e clorotalonil, proibidos pela legislação.

Em 1969, foram realizadas análises de resíduos de 130 diferentes agrotóxicos aplicados em solos agrícolas, com culturas anuais de 43 estados dos Estados Unidos, e de três ou mais agrotóxicos em solos não-agrícolas de 11 estados. Dos 130 agrotóxicos analisados, somente 24 foram encontrados nos solos agrícolas, sendo seis herbicidas, cinco inseticidas fosforados e onze inseticidas clorados e arsênico, segundo Wierma et al. (1972), citados por KENAGA (1977).

No ar da cidade de Londres foram detectados $5,11 \times 10^{-3} \mu\text{g.L}^{-1}$ de gama-HCH; 10,13 ppt de inseticidas de grupo do DDT; e $18,21 \times 10^{-3} \mu\text{g.L}^{-1}$ de aldrin e dieldrin. A contaminação da água de chuva, obtida em sete estações de coleta naquela cidade, foi em média de $60 \times 10^{-3} \mu\text{g.L}^{-1}$, com uma faixa de variação de 10 a $230 \times 10^{-3} \mu\text{g.L}^{-1}$ de gama-HCH, $79 \times 10^{-3} \mu\text{g.L}^{-1}$ de inseticidas do grupo do DDT, com intervalo de 12 a $210 \times 10^{-3} \mu\text{g.L}^{-1}$ e $7 \times 10^{-3} \mu\text{g.L}^{-1}$ de aldrin mais dieldrin, com intervalo de determinação de 0 a $40 \times 10^{-3} \mu\text{g.L}^{-1}$ (BROOKS, 1972).

Em trabalhos de pesquisa realizados na década de 60 nos Estados Unidos, constatou-se que mais de 90% do DDT acumulado na população em geral foi obtido através da alimentação. A contaminação foi de 0,04 mg/pessoa/dia, através dos alimentos; de menos que 0,000046 mg/pessoa/dia, através da água; e apenas quantidade de traços no ar, aproximadamente 0,000009 mg/pessoa/dia (Yayes, 1966, citado por BEVENUE, 1976).

Em 1983, Siddiqui et al., citados por HAMAKAMI et al. (1992), realizaram análises de resíduos de pesticidas organoclorados em ovos e verificaram contaminação extremamente alta, particularmente com resíduos de DDT e HCH. Níveis de resíduos de pp'-DDT, pp'-DDE e isômeros do HCH foram maiores em ovos de galinhas criadas em fazendas do que em confinadas. Também foi constatado que o nível de contaminação era maior na gema do que na clara, devido à natureza lipofílica desses pesticidas e ao alto conteúdo lipídico presente na gema, exceto para o HCH, que apresentou nível maior na clara do que na gema em ovos de galinhas confinadas.

A contaminação do leite humano por organoclorados, DDT, HCH e ciclodienos apresenta uma nova faceta do problema dos resíduos de defensivos, qual seja a do virtual envenenamento do recém-nascido alimentado com o leite materno, justamente o alimento natural considerado o mais adequado, tanto do ponto de vista alimentar como do imunológico (MATUO et al., 1990).

SANT'ANA et al. (1989) analisaram 42 amostras de leite humano de mães do Município de Botucatu, São Paulo. Destas, 21 eram oriundas da zona urbana e 21 da zona rural. O nível médio do DDT total em amostras da zona

urbana ($34,9 \mu\text{g.L}^{-1}$) foi superior ao daquela da zona rural ($16,5 \mu\text{g.L}^{-1}$). Os autores atribuíram essa diferença à classe econômica e aos hábitos alimentares dos grupos estudados, ou seja, ao fato de as mães da área rural consumirem menos carne e mais vegetais.

ECKENHAUSEN et al. (1981) constataram que 12 a 21% e 36 a 61% da ingestão diária estimada do dieldrin e DDT, respectivamente, podem ser eliminados pelas mães através da lactação e que a placenta restringe parcialmente a transmissão de pesticidas organoclorados para o feto.

Segundo ADEODATO (1996), um problema que vem sendo bastante estudado é a presença do ascarel na Lagoa Mundaú, nos arredores de Maceió, em Alagoas. O ascarel é considerado um organoclorado, mas não um inseticida. É um óleo cancerígeno e extremamente tóxico, usado como potente isolante térmico em transformadores de energia da rede elétrica. Devido aos terríveis males que causa à saúde, o uso do produto foi proibido no Brasil em 1981. No entanto, ainda hoje ele é utilizado nos transformadores, muitas vezes sem qualquer controle, para evitar vazamentos. É um líquido sintético constituído de bifenilas policloradas, divididas em 39 tipos. Suas moléculas têm alta capacidade de isolante térmico, e, por isso, ele é usado para evitar o excesso de calor, que pode incendiar transformadores em contato com corrente de alta tensão. Acumula-se na cadeia alimentar, contaminando peixes, aves, ovos e leite, e pode causar sérios danos à saúde.

2.2.6. Métodos analíticos

Em geral, as etapas que envolvem análises de resíduos devem obedecer as rigorosos critérios analíticos, que compreendem desde amostragem e limpeza de vidrarias até otimização do cromatógrafo (RIBEIRO et al., 1987).

Amostras contendo agrotóxicos não podem ser analisadas diretamente, pois os níveis de resíduos são bastante baixos em relação aos outros constituintes da amostra. Por isso, torna-se necessário um processo de extração que separe da

amostra os resíduos e mais algumas substâncias interferentes. A extração dos compostos de interesse é feita por solvente ou mistura de solventes com eficiência de 80% no mínimo. Estes solventes não devem interferir no final da determinação. A escolha dos solventes está ligada à polaridade dos mesmos; assim, para os compostos organoclorados, lipossolúveis, o solvente mais empregado é o hexano (MURI, 1984).

A amostragem é a etapa inicial de uma análise que envolve grande responsabilidade, devendo ser feita criteriosamente, pois todo esforço analítico está na dependência direta do cuidado com que tenha sido coletada essa amostra para análise. Uma boa amostra para análise de resíduos deve seguir as “Normas Internacionais para o adestramento dos Pesticidas”, publicadas pela FAO-OMS. O vasilhame para amostras de água deve ser tratado da mesma maneira que as vidrarias. O tratamento prévio das vidrarias é feito para remover os traços de compostos orgânicos nitrogenados, entre outros, que mascarariam o resultado, já que produzem picos semelhantes aos pesticidas (PEREIRA, 1986).

A extração líquido-líquido é um método bastante utilizado para a extração de compostos organoclorados em água, em que a água e o solvente são adicionados em um funil de separação e agitados, para aumentar a área superficial do solvente que está em contato com a água. Depois da extração, a fase orgânica é separada da fase aquosa e tratada com sulfato de sódio anidro. O volume do extrato é reduzido, podendo, assim, ser analisado (KOESTER e CLEMENT, 1993).

Embora esse método seja amplamente empregado em análise de resíduos de pesticidas, ele será igualmente investigado, pois servirá como referência em estudos comparativos entre diferentes métodos. Sabe-se que essa técnica é laboriosa e envolve etapa de evaporação de solvente, o que pode causar perdas irreversíveis (GODEFROOT et al., 1982). Este é, no entanto, o método recomendado pela EPA (Environmental Protection Agency) para extração de pesticidas organoclorados em água, segundo THOMAS et al. (1980) e BARCELÓ (1993).

Um método bastante utilizado para análise de resíduos é o chamado de extração em fase sólida ou SPE (Solid-phase extraction). As etapas que envolvem essa metodologia são as seguintes: condicionamento do cartucho, adição da amostra, eliminação de interferentes (lavagem), eliminação de água e eluição do cartucho (LISKA et al., 1989).

Algumas das vantagens dessa técnica, em comparação com a extração líquido-líquido, são a utilização de pequena quantidade de solventes, a rapidez e simplicidade (descarta a etapa de evaporação por rotavapor), o fato de evitar a formação de emulsão e o baixo custo (LISKA et al., 1989).

DEL'ACQUA et al. (1987) citam dois sistemas para efetuar a concentração dos extratos: o concentrador Kuderna- Danish e o evaporador rotatório.

A escolha do método de análise baseia-se normalmente na natureza química do pesticida que se quer determinar. A cromatografia de fase gasosa é o método mais indicado para análise de resíduos de pesticidas, por sua seletividade (resposta preferencial a qualquer uma das várias substâncias contidas numa mistura desconhecida ou com interferentes) e sensibilidade. A estrutura molecular de cada pesticida é que vai determinar qual o tipo de detector utilizado; no caso de organoclorados, o detector específico é o de captura de elétrons (PEREIRA, 1986).

As colunas cromatográficas são os dispositivos fundamentais de um cromatógrafo, que permitem a separação dos constituintes da amostra (CIOLA, 1985). Geralmente, são tubos de vidro borossilicato, de diâmetro variável de 0,1 a 0,5 cm, em formato helicoidal e comprimento variável. São preenchidas com fases sólidas, constituídas de grandes proporções de sílicas misturadas a pequenas proporções de silicones (PEREIRA, 1986).

O detector de captura de elétrons apresenta alta sensibilidade para substâncias que possuam grupos ou átomos muito eletronegativos em sua estrutura, tais como compostos clorados, nitrocompostos, compostos carbonílicos α , β , insaturados, substâncias contendo a ligação P-S, certos heterocíclicos e

ftalatos de alquila. São estas substâncias que, se presentes como contaminantes em nível de traços nos solventes, causam problemas para os analistas, já que respondem de maneira similar aos pesticidas procurados, ocasionando um “background” que pode até impossibilitar sua determinação (OLIVEIRA, 1984).

Além da técnica de cromatografia de fase gasosa acoplada ao detector de captura de elétrons, outra técnica vem sendo utilizada: a cromatografia em fase gasosa acoplada ao espectrômetro de massa (HONG et al., 1993; FERNANDEZ-ALBA et al., 1994; THOMAS et al., 1980).

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. Equipamentos e vidrarias

3.1.1. Vidrarias

As vidrarias utilizadas em todas as etapas das análises foram deixadas uma noite em Extran Neutro (detergente), lavadas com água de torneira, deixadas uma noite em solução sulfocrômica concentrada, lavadas novamente com água de torneira e água destilada e secadas em estufa a ± 40 °C.

As vidrarias secas foram guardadas envolvidas em papel-alumínio e descontaminadas com acetona p.a.r (para análise de resíduos) antes de serem usadas, conforme PEREIRA (1986).

3.1.2. Condições analíticas

As análises dos resíduos de organoclorados em água foram realizadas nos laboratórios da Fundação Ezequiel Dias (FUNED), em Belo Horizonte, MG.

3.1.2. 1. Cromatógrafo a gás

Modelo: CG 270

Volume injetado: 5 μ L

Temperatura da coluna: 210°C

Temperatura do injetor: 220°C

Temperatura do detector: 220°C

Gás de arraste: nitrogênio ultra-puro

Fluxo: 30 mL/min

Coluna: vidro, ϕ 1/8" x 1,8m

Fase estacionária: 1,5% de OV 17-1, 95% QF1 sobre chrom WHP

Detector: captura de elétrons, fonte radioativa de trítio

Velocidade do papel: 1,25 cm/ min

3.1.2.2. Cromatógrafo a gás

Modelo: HP-5890-série II

Volume injetado: 2 μ L

Temperatura da coluna: 240°C

Temperatura do injetor: 220°C

Temperatura do detector: 280°C

Gás de arraste: nitrogênio ultra-puro

Fluxo: 35 mL/min

Coluna: vidro, ϕ 1/8" x 1,8m

Fase estacionária: 1,5% de OV17-1, 95% QF1 sobre chrom WHP

Detector: captura de elétrons, fonte radioativa de níquel

Velocidade do papel: 0,6 cm/min

3.2 Inseticidas organoclorados estudados

Os seguintes organoclorados, presentes na lista de poluentes prioritários da EPA (Environmental Protection Agency), dos Estados Unidos, foram estudados: heptacloro, aldrin, op'-DDE, pp'-DDE, op'-DDD, op'-DDT, pp'-DDD, pp'-DDT, α HCH, β HCH, γ HCH, δ HCH, heptacloro epóxido, endosulfan I, dieldrin, endrin, endosulfan II e endosulfato (BARCELÓ, 1993).

3.3 Preparo de soluções-padrão

Amostras de padrões dos organoclorados estudados e soluções-estoque foram preparadas a partir dos princípios ativos com grau de pureza fornecidos pela EPA, sendo gentilmente cedidas pela Fundação Ezequiel Dias (FUNED).

De cada solução-estoque foi retirado um determinado volume, que foi transferido para um balão volumétrico de 100 mL, o qual teve seu volume completado com hexano p.a.r, obtendo a solução Padrão I (PaI). Já a solução Padrão II (PaII) foi preparada para cada organoclorado pela diluição do PaI de 100 vezes com hexano p.a.r. As concentrações da solução-estoque e das demais soluções preparadas (PaI e PaII) são mostradas no Quadro 2.

Com o objetivo de preparar misturas de padrões, isto é, agrupar as substâncias cujos tempos de retenção (ou distâncias de retenção) não coincidam, alíquotas das soluções de PaII foram injetadas separadamente em um cromatógrafo a gás, conforme as condições citadas no item 3.1.2. Assim, conhecendo-se o tempo de retenção de cada inseticida organoclorado, foi possível preparar duas misturas distintas de soluções-padrão para as análises de rotina, sendo designadas mistura-padrão 1 (MP₁), formada pelos organoclorados heptacloro, aldrin, op'-DDE, pp'-DDE, op'-DDD, op'-DDT, pp'-DDD e pp'-DDT, e mistura-padrão 2 (MP₂), formada por α HCH, β HCH, γ HCH, δ HCH, heptacloro epóxido, endosulfan I, dieldrin, endrin, endosulfan II e endosulfato.

Quadro 2 - Concentrações das soluções-estoque, dos organoclorados estudados, volumes destas soluções usados no preparo das soluções Padrão I (PaI) e Padrão II (PaII) e suas respectivas concentrações

Organoclorados	Solução-estoque (%)	X (mL)	Solução PaI (mg.L ⁻¹)	Solução PaII (mg.L ⁻¹) x 10 ⁻³
Heptacloro	0,02	1	2	20
Aldrin	0,02	1	2	20
op'-DDE	0,02	2	4	40
pp'-DDE	0,02	2	4	40
op'-DDD	0,02	3	6	60
op'-DDT	0,02	3	6	60
pp'-DDD	0,02	3	6	60
pp'-DDT	0,02	4	8	80
αHCH	0,02	0,5	1	10
βHCH	0,02	2	4	40
γHCH	0,02	1	2	20
δHCH	0,01	1	1	10
Heptacloro epóxido	0,02	1,5	3	30
Endosulfan I	0,02	2	4	40
Dieldrin	0,01	2	2	20
Endrin	0,02	3	6	60
Endosulfan II	0,02	4	8	80
Endosulfato	0,02	10	20	200

X= volume (mL) da solução-estoque necessário para preparar 100 mL PaI.

3.4. Amostras

No presente trabalho foram utilizadas amostras fortificadas (água deionizada fortificada com quantidades conhecidas de organoclorados) e amostras naturais, em que foram aplicadas as técnicas de extração líquido-líquido e de destilação e extração simultâneas.

Para cada análise foram feitas três repetições. Foram realizados teste de branco dos reagentes e teste com amostra testemunha (não contaminada), para verificação da presença de substâncias interferentes que dessem respostas similares às de alguns organoclorados estudados.

3.4.1. Amostras fortificadas

Fortificar uma amostra significa contaminar a mesma com uma quantidade conhecida de um determinado padrão. Em nossos estudos foram tomados como amostra-padrão 500 mL de água deionizada, fortificada pela adição de determinados volumes da mistura de padrões de organoclorados, MP₁ (0,05 mL e 0,1 mL) ou MP₂ (0,05 mL e 0,1 mL).

3.4.2. Amostras naturais

As amostras naturais são amostras de água que foram coletadas diretamente do ribeirão São Bartolomeu em frascos de vidro e embaladas em isopor, com gelo, para transporte até o laboratório.

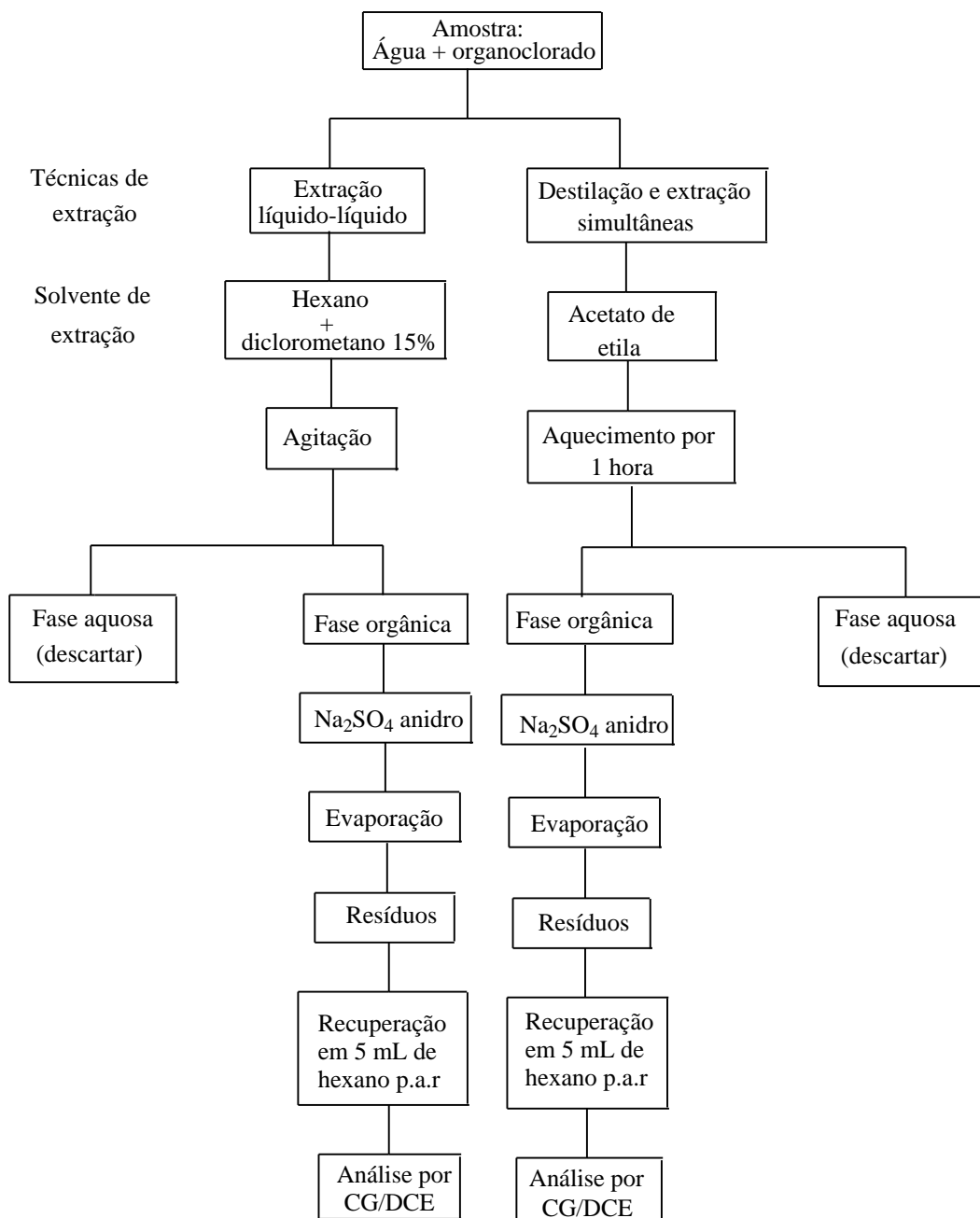
As coletas das amostras de água foram feitas em três pontos diferentes do ribeirão São Bartolomeu, Viçosa-MG, sendo um ponto acima da área suspeita de contaminação (Rua Nova), onde estão localizadas algumas áreas de cultivo de hortaliças, e dois na correnteza abaixo da mesma (Peter Henry Rolfs e Pau de Paina).

Em cada ponto de amostragem do ribeirão São Bartolomeu foram coletadas amostras da superfície, do centro e do fundo. Estas amostras foram misturadas, e volumes de 500 mL foram tomados para a extração de organoclorados pelo método de extração líquido-líquido e pelo método de destilação e extração simultâneas.

Com objetivo de verificar a eficiência dos métodos estudados em uma matriz natural, fortificou-se uma amostra de um dos três pontos de coleta (Rua Nova) com um volume de 0,05 mL de MP₁ e outra com 0,05 mL de MP₂.

3.5. Técnicas de extração

Duas técnicas de extração foram utilizadas na análise das amostras: extração líquido-líquido e destilação e extração simultâneas, descritas a seguir e esquematizadas no fluxograma apresentado na Figura 1.



CG/DCE = cromatografia gasosa/ detector de captura de elétrons

Figura 1 - Fluxograma das técnicas de extrações.

3.5.1. Extração líquido-líquido

Foi utilizada a técnica estabelecida por CLESCERI et al. (1989) para análise de inseticidas organoclorados em água.

Em um funil de separação de 1.000 mL foram colocados 500 mL da amostra a ser analisada e a ela adicionaram-se 100 mL de uma mistura de diclorometano p.a.r e hexano p.a.r (15 : 85), agitando-se a solução vigorosamente por dois minutos.

A mistura foi deixada em repouso por dez minutos e a fase orgânica separada foi transferida para um balão de fundo redondo de 500 mL, contendo sulfato de sódio anidro.

A fase aquosa foi submetida a mais duas extrações com a mistura de diclorometano e hexano (15 : 85), e as fases orgânicas das duas extrações foram misturadas à primeira. O agente secante (sulfato de sódio) foi separado por filtração, e toda a fase orgânica foi concentrada até aproximadamente 2 mL.

O extrato resultante foi transferido quantitativamente para um balão volumétrico de 5 mL e levado à secura, para eliminar o diclorometano. O resíduo foi solubilizado em hexano e o volume, completado.

3.5.2. Destilação e extração simultâneas

A técnica foi utilizada por GODEFROOT (1982) e colaboradores para determinação quantitativa de pesticidas organoclorados e bifenilas policloradas em água.

Neste estudo, utilizou-se o mesmo princípio, mas com um sistema modificado. O aparelho utilizado, cujo esquema é mostrado na figura 2, foi empregado por QUEIROZ (1991), para determinação de nitrosaminas em águas.

Um volume de 500 mL da amostra de água a ser analisada foi introduzido em um balão de destilação (A); 7 mL de um solvente orgânico de densidade inferior à da água foram colocados em (B); o conjunto é munido de um

sistema de refrigeração de água (C). A amostra foi aquecida até a ebulição durante algumas horas (1-3 horas) e o vapor de água liberado, condensado nas paredes de (B), atravessando o solvente por gravidade. Por um princípio de sifonação, a água retorna ao balão de destilação. O solvente de extração foi recuperado em um funil de separação, pela torneira situada em (B).

A fase orgânica recuperada foi tratada com sulfato de sódio anidro, para eliminar a água, e, em seguida, transferida para um balão volumétrico de 5mL. O solvente extrator foi eliminado sob um fluxo suave de nitrogênio e o resíduo recuperado em hexano p.a.r (5 mL).

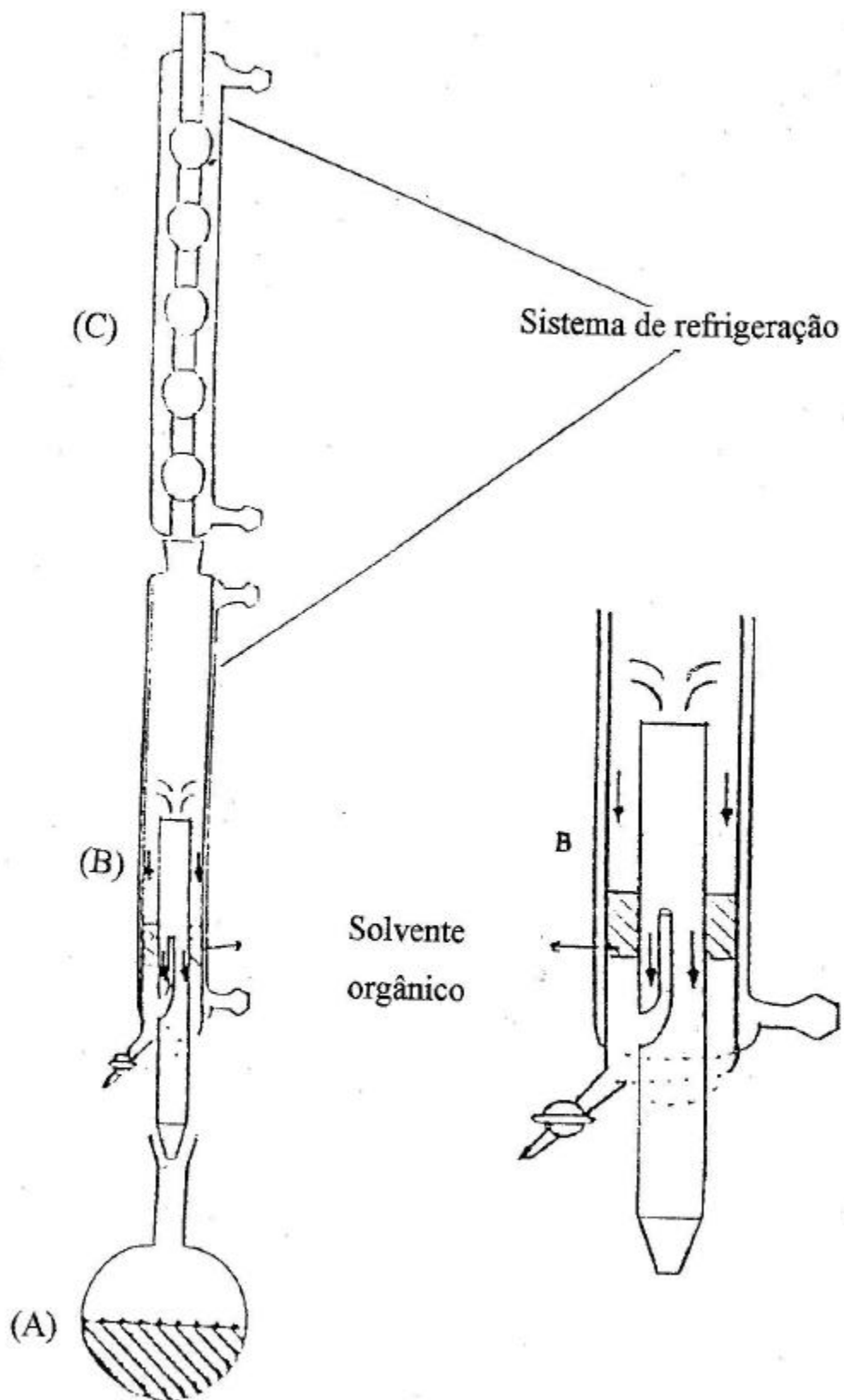


Figura 2 - Esquema do aparelho de destilação e extração simultâneas.

(A) balão de destilação, (B) extrator e (C) condensador.

3.6. Otimização da técnica de destilação e extração simultâneas

Foram feitos alguns estudos para otimizar esta técnica, tendo em vista estabelecer alguns parâmetros, como tempo de extração, melhor volume e solvente de extração. Para essas três otimizações foram utilizadas amostras de água deionizada, fortificadas com 0,05 mL da Mistura-Padrão (MP₁).

3.6.1. Solvente de extração

Para investigar esse parâmetro, alguns solventes foram selecionados, baseando-se no princípio da técnica, que exige solventes de densidade inferior à da água. Estes solventes foram: acetato de etila p.a.r, hexano p.a.r e mistura de diclorometano p.a.r e hexano p.a.r (15 : 85). Neste estudo foram utilizados 7 mL do solvente extrator e o tempo de extração de uma hora.

3.6.2. Tempo de extração

A avaliação do tempo de extração foi feita empregando um volume de 7 mL de acetato de etila como solvente extrator, previamente determinado em 3.6.1. Variou-se então o tempo de extração de 15 a 180 minutos, que foram medidos a partir do início da ebulição da amostra.

3.6.3. Volume de solvente

Para estabelecer o volume ideal do solvente extrator, foram testados volumes iguais a 4, 7 e 10 mL. Nessas determinações foram utilizados o solvente e o tempo de extração previamente estabelecidos (itens 3.6.1 e 3.6.2).

3.7. Limite de detecção

Na execução deste trabalho foram avaliados os limites de detecção do aparelho e dos métodos de extração.

3.7.1. Limite de detecção do aparelho

O limite de detecção do aparelho foi determinado pela FUNED (Fundação Ezequiel Dias), empregando soluções de Aldrin como referência, em diferentes concentrações.

Da solução-padrão de referência Aldrin (PaII) foram retiradas alíquotas de 0,5 mL e feitas diluições sucessivas. Cada solução obtida foi injetada no cromatógrafo. Tomou-se como limite de detecção do aparelho a concentração de Aldrin capaz de originar no cromatograma um pico de altura igual ao dobro da amplitude de oscilação da linha de base (ruído do detector).

3.7.2. Limite de detecção do método

Para avaliar os limites de detecção dos métodos, fortificaram-se amostras de 500 mL de água deionizada com quantidades do padrão de referência Aldrin próximas ao limite de detecção do aparelho, levando-se em consideração a taxa de recuperação dentro do intervalo permitido.

As amostras fortificadas foram submetidas às técnicas de extração descritas em 3.5.1 e 3.5.2 e o extrato foi injetado em cromatógrafo a gás, nas mesmas condições estabelecidas para os demais padrões.

3.8. Cálculo de recuperação das amostras fortificadas

Os cálculos de recuperações foram feitos através da comparação da altura e, ou, área do pico da amostra com as dos padrões de organoclorados de concentração conhecida.

3.8.1. Altura do pico

A altura foi calculada traçando-se uma perpendicular à linha de base passando pela inflexão máxima do pico (COLLINS et al., 1990). As recuperações das amostras foram feitas conforme o cálculo a seguir:

$$H_p \dots\dots\dots 100\%$$

$$H_a \dots\dots\dots X$$

$$X = \frac{H_a}{H_p} \times 100$$

em que H_p = altura do padrão; e

H_a = altura da amostra.

Considerou-se que a solução-padrão injetada possui uma concentração igual à do extrato final da amostra, caso a recuperação de extração fosse de 100%

3.8.2. Área do pico

Traçaram-se tangentes nos dois lados do pico; a intersecção dessas duas tangentes com a linha de base forneceu um triângulo cuja área foi calculada pela fórmula a seguir (COLLINS et al., 1990):

$$A = \frac{a \times W_b}{2}$$

em que A= área do pico;

a= altura do pico, medida como no item 3.8.1; e

W_b = largura do pico na linha de base.

$$A_p \dots\dots\dots 100\%$$

$$A_a \dots\dots\dots y$$

$$y = \frac{A_a}{A_p} \times 100\%$$

em que A_a = área da amostra; e

A_p = área do padrão.

Considerou-se que a solução-padrão injetada possui uma concentração igual à do extrato final da amostra, caso a recuperação de extração fosse de 100%.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Análise de amostra-padrão por cromatografia

As condições analíticas dos dois cromatógrafos utilizados (CG-270 e HP-5890-série II) para as análises dos organoclorados vêm sendo empregadas rotineiramente pela Fundação Ezequiel Dias (FUNED) e se encontram especificadas em Material e Métodos, itens 3.1.2.1 e 3.1.2.2.

Duas misturas-padrões (MP₁: mistura-padrão 1 e MP₂: mistura-padrão 2) foram preparadas para as análises de rotina, baseando-se no tempo de retenção de cada inseticida estabelecido pela injeção destes nos cromatógrafos CG-270 e HP-5890, nas condições especificadas.

Os cromatogramas obtidos das misturas de padrões (MP₁: mistura-padrão 1 e MP₂: mistura-padrão 2) estão ilustrados nas Figuras 3, 4, 5 e 6.

As Figuras 3 e 4 ilustram os cromatogramas obtido pela injeção das misturas MP₁ (mistura-padrão 1) e MP₂ (mistura-padrão 2) no cromatógrafo HP-5890-série II, respectivamente. Pode-se observar que op'-DDT e pp'-DDD saíram sobrepostos, por possuírem tempos de retenção (t_R) bem próximos: op'-DDT ($T_R = 17,332$) e pp'-DDD ($T_R = 17,727$), quando injetados separadamente.

As Figuras 5 e 6 ilustram os cromatogramas obtidos pela injeção das misturas MP₁ e MP₂ no cromatógrafo CG-270. Esses cromatogramas

apresentados foram reduzidos, por isso não correspondem aos tempos de retenção especificados no Quadro 3.

No cromatograma da Figura 5 pode-se observar a separação dos dois organoclorados (op'-DDT e pp'-DDD). Apesar de as colunas dos dois cromatógrafos possuírem a mesma fase estacionária, diferenças na fabricação e no empacotamento das colunas podem explicar a separação destes organoclorados, quando o cromatógrafo CG-270 é empregado.

Os cálculos para o tempo de retenção de cada organoclorado foram feitos por meio da seguinte fórmula:

$$t_R = \frac{D_R}{V_P}$$

em que t_R = tempo de retenção;

D_R = distância de retenção; e

V_p = Velocidade do papel = 1,25 cm min⁻¹ (CG-270)

= 0,6 cm min⁻¹ (HP-5890).

Uma relação dos tempos de retenção de cada organoclorado estudado é mostrada no Quadro 3.

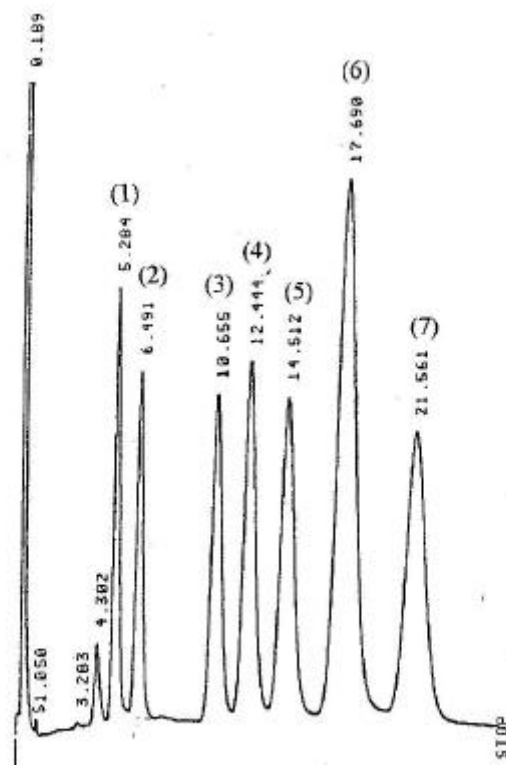


Figura 3 - Cromatograma da mistura-padrão 1 (MP₁) obtido pelo cromatógrafo HP-5890-série II, (1) heptacloro, (2) aldrin, (3) op'-DDE, (4) pp'-DDE, (5) op'-DDD, (6) op'-DDT e pp'-DDD e (7) pp'-DDT.

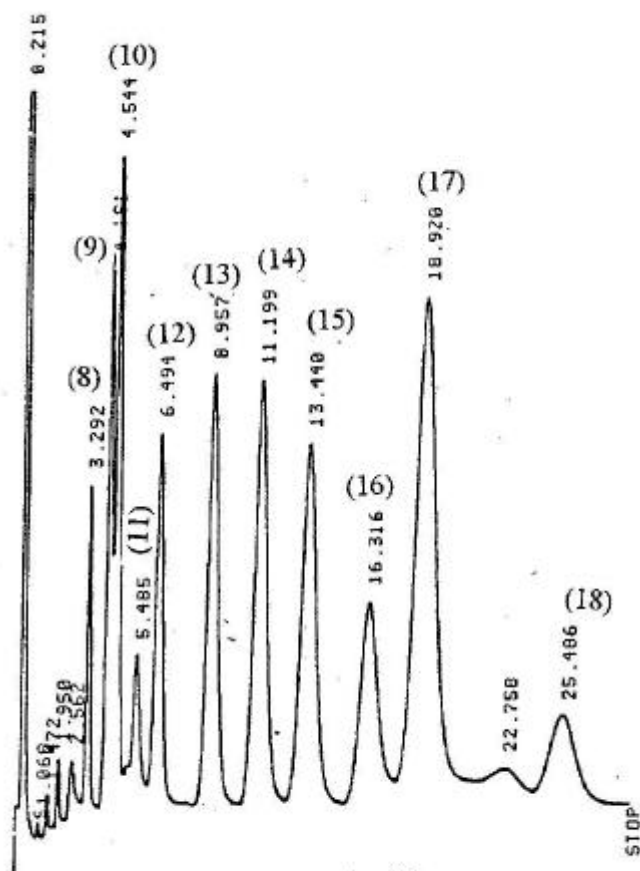


Figura 4 - Cromatograma da mistura-padrão 2 (MP₂) obtido pelo cromatógrafo HP-5890-série II, (8) α HCH, (9) γ HCH, (10) β HCH, (11) δ HCH, (12) aldrin, (13) heptacloro epóxido, (14) endosulfan I, (15) dieldrin, (16) endrin, (17) endosulfan II e (18) endosulfato.

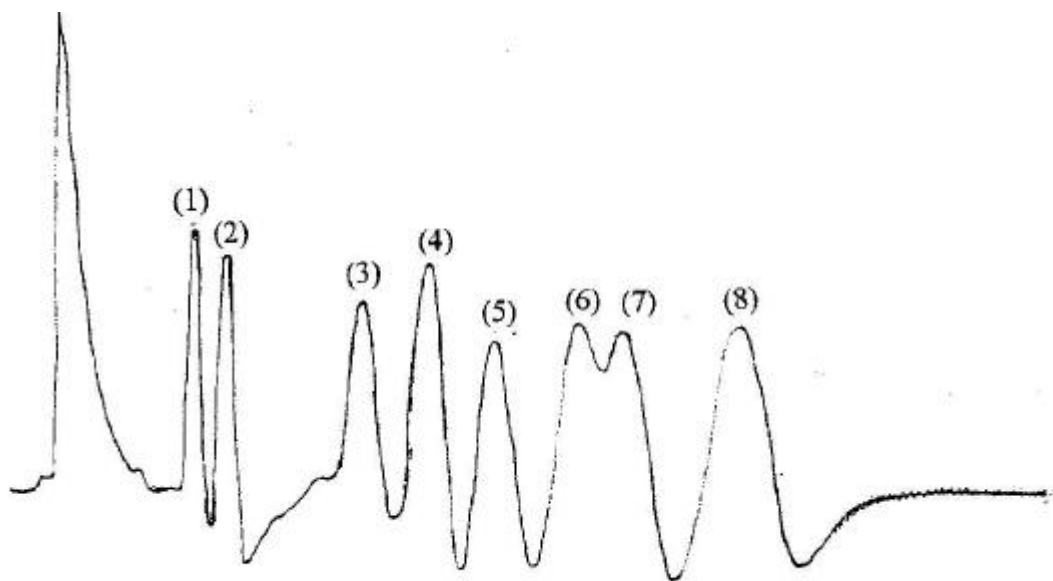


Figura 5 - Cromatograma da mistura-padrão 1 (MP₁) obtido pelo cromatógrafo CG-270, (1) heptacloro, (2) aldrin, (3) op'-DDE, (4) pp'-DDE, (5) op'-DDD, (6) op'-DDT,(7) pp'-DDD e (8) pp'-DDT.

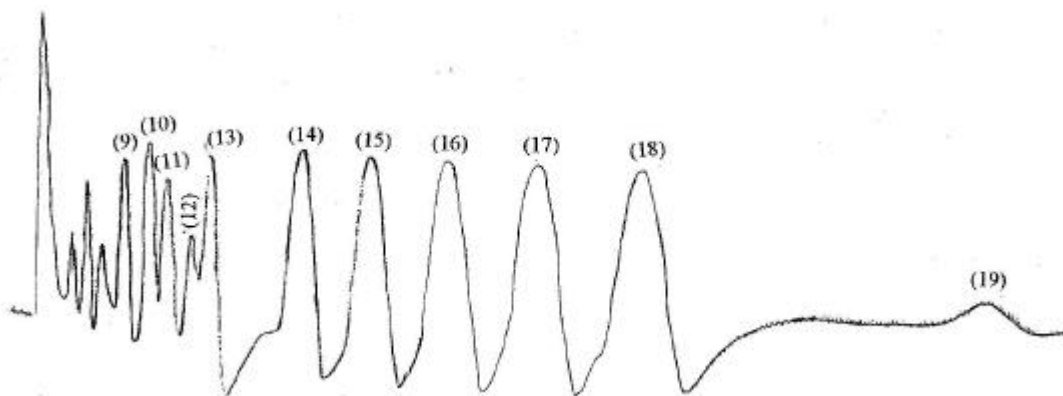


Figura 6 - Cromatograma da mistura-padrão 2 (MP₂) obtido pelo cromatógrafo CG-270, (9) α HCH, (10) γ HCH, (11) β HCH, (12) δ HCH, (13) aldrin, (14) heptacloro epóxido, (15) endosulfan I, (16) dieldrin, (17) endrin, (18) endosulfan II e (19) endosulfato.

Quadro 3 - Tempos de retenção obtidos pela injeção de soluções dos organoclorados nos cromatógrafos HP-5890-série II e CG-270

Organoclorados	t _R HP-5890-série II (min)	t _R CG-270 (min)
Heptacloro	5,28	1,68
Aldrin	6,49	2,56
op'-DDE	10,65	4,68
pp'-DDE	12,44	5,72
op'-DDD	14,51	6,80
op'-DDT	17,69	8,08
pp'-DDD	17,69	8,80
pp'-DDT	21,56	10,64
αHCH	3,29	1,84
γHCH	4,18	2,40
βHCH	4,54	2,80
δHCH	5,48	3,32
Heptacloro epóxido	8,96	5,68
Endosulfan I	11,20	7,24
Dieldrin	13,44	8,88
Endrin	16,32	10,80
Endosulfan II	18,92	13,16
Endosulfato	25,49	20,68

t_R = tempo de retenção.

4.2. Otimização da técnica de destilação e extração simultâneas

A destilação, um dos mais antigos métodos de enriquecimento, não é freqüentemente empregada para análises de poluentes no meio ambiente. Contudo, a eficiência da extração desta técnica, especialmente para compostos mais polares e menos voláteis, é superior à encontrada para o convencional “head space” (GODEFROOT et al., 1982).

NICKERSON e LICKENS (1966) desenvolveram um aparelho cujo princípio de extração é baseado no enriquecimento por evaporação. GODEFROOT et al. (1982) propuseram uma versão miniaturizada deste aparelho, com o objetivo de extrair e pré-concentrar traços de pesticidas organoclorados e bifenilas policloradas de águas. QUEIROZ (1991) empregou um sistema modificado, porém baseado no mesmo princípio de destilação e extração simultâneas, para recuperar nitrosaminas de águas. Este mesmo sistema foi empregado neste estudo (Figura 2).

Foram estudados os seguintes parâmetros: solventes de extração, tempo de extração e volume de solvente, com o objetivo de otimizar a técnica.

Foram tomados para ensaios 500 mL de água deionizada fortificada com 0,05 mL da mistura-padrão 1 (MP₁).

4.2.1. Solvente de extração

O aparelho de destilação e extração simultâneas utilizado necessita de um solvente de miscibilidade limitada e densidade inferior à da água.

Os solventes escolhidos para a otimização dessa técnica e que apresentam as características mencionadas foram: acetato de etila, hexano e diclorometano/hexano (15:85 v/v).

Para realizar este estudo, manteve-se o tempo de extração (uma hora) e o volume dos solventes (7 mL) constantes.

O Quadro 4 apresenta valores médios de recuperação dos três solventes utilizados.

Quadro 4 - Percentagem de recuperação para otimização do melhor solvente de extração para a técnica de destilação e extração simultâneas

Pesticidas organoclorados	Nível de fortificação na água ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	Rec. (%) Acetato de etila	Rec. (%) Hexano	Rec. (%) Hexano/ diclorometano
Heptacloro	0,2	$33 \pm 9,89$	$15 \pm 2,08$	$6 \pm 2,83$
Aldrin	0,2	$95 \pm 1,00$	$88 \pm 3,51$	$80 \pm 1,00$
op'-DDE	0,4	$93 \pm 3,00$	$86 \pm 3,51$	$75 \pm 0,00$
pp'-DDE	0,4	$92 \pm 1,00$	$88 \pm 2,52$	$79 \pm 3,05$
op'-DDD	0,6	$87 \pm 3,06$	$83 \pm 4,00$	$67 \pm 4,04$
op'-DDT	0,6	$92 \pm 4,00$	$82 \pm 4,51$	$68 \pm 4,51$
PP'-DDD	0,6	$88 \pm 4,00$	$83 \pm 5,57$	$67 \pm 4,58$
pp'-DDT	0,8	$93 \pm 4,58$	$83 \pm 3,00$	$67 \pm 6,36$

Rec.= recuperação.

Os resultados obtidos mostram que os solventes acetato de etila e hexano são eficientes para extrair os organoclorados estudados, apresentando níveis de recuperação compatíveis com o intervalo de recuperação estabelecido por CLESCERI et al. (1989), entre 80 a 120%, com exceção do heptacloro. A quantificação deste ficou prejudicada pela presença de um contaminante no branco de tempo de retenção semelhante ao do heptacloro.

A mistura de diclorometano/hexano apresentou boa recuperação somente para o organoclorado aldrin ($80 \pm 1,00$); os demais foram abaixo de 80%, estando, portanto, abaixo do intervalo de recuperação aceitável.

Estatisticamente, por meio do teste de Tukey, observaram-se diferenças nas médias de recuperação obtidas para os solventes utilizados, tendo o acetato de etila obtido uma média superior, sendo, por isso, escolhido para otimizar a técnica.

Em função desses resultados, acetato de etila foi o solvente extrator escolhido, pois, além de apresentar recuperação superior aos demais solventes, é menos tóxico que o hexano.

4.2.2. Tempo de extração

Para estudar o melhor tempo de extração, foram avaliados os seguintes tempos: 15, 30, 60, 120 e 180 minutos, contados a partir do momento em que a água entrava em ebulição. Utilizaram-se 7 mL de acetato de etila como solvente extrator.

O Quadro 5 apresenta as médias de recuperação para a otimização do melhor tempo de extração pelo método de destilação e extração simultâneas.

O melhor tempo de extração foi otimizado levando-se em consideração o intervalo de recuperação estabelecido por CLESCERI et al. (1989). Pelos resultados do Quadro 5, verificou-se que os tempos de 60 e 120 minutos apresentaram boa recuperação para os organoclorados estudados, exceto para o heptacloro, que apresentou baixa recuperação, provavelmente devido à presença de um contaminante no branco.

Desconsiderando o heptacloro, verificou-se, para os demais organoclorados, um intervalo de recuperação entre 87 a 95%, para um tempo de extração de 60 minutos e entre 83 a 92%, para 120 minutos. Os dois tempos estão dentro do intervalo estabelecido por CLESCERI et al. (1989), podendo ambos serem tomados como tempo ideal de extração.

Os tempos de 15 e 30 minutos foram insuficientes para obter recuperações adequadas. Já 180 minutos levou à perda de alguns produtos, acarretando em níveis de recuperação abaixo do aceitável.

Pode-se observar ainda, pelo Quadro 5, que as médias de recuperação para a maioria dos organoclorados estudados foram estatisticamente iguais no tempo de 60 minutos de extração.

Levando-se em consideração a otimização dessa técnica para análises de rotina, adotou -se o tempo de 60 minutos como o tempo ideal de extração, uma vez que ele apresentou valores de recuperação maiores que os obtidos no tempo de 120 minutos.

Quadro 5 - Percentagem de recuperação para otimização do tempo de extração para a técnica de destilação e extração simultâneas

Pesticidas organoclorados	Nível de fortificação em água ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	Rec.(%) 15 min	Rec. (%) 30 min	Rec. (%) 60 min	Rec. (%) 120 min	Rec. (%) 180 min
Heptacloro	0,2	31 \pm 2,83 a	16 \pm 4,95 a	33 \pm 9,89 a	20 \pm 3,53 a	22 \pm 2,83 a
Aldrin	0,2	90 \pm 1,15 b	90 \pm 3,05 b	95 \pm 1,00 b	91 \pm 2,12 b	75 \pm 4,93 c
op'-DDE	0,4	85 \pm 0,58 bc	90 \pm 4,51 b	93 \pm 3,00 b	90 \pm 2,00 b	90 \pm 5,77 b
pp'-DDE	0,4	88 \pm 1,15 b	86 \pm 4,51 bc	92 \pm 1,00 b	89 \pm 1,41 b	91 \pm 3,51 b
op'-DDD	0,6	77 \pm 2,64 cd	73 \pm 3,05 de	87 \pm 3,06 b	83 \pm 2,63 b	83 \pm 4,75 bc
op'-DDT	0,6	82 \pm 1,15 bcd	84 \pm 3,61 bc	92 \pm 4,00 b	88 \pm 1,91 b	77 \pm 6,00 c
pp'-DDD	0,6	75 \pm 3,60 d	68 \pm 1,15 e	88 \pm 4,00 b	84 \pm 3,60 b	75 \pm 1,15 c
pp'-DDT	0,8	83 \pm 3,21 bcd	80 \pm 4,16 cd	93 \pm 4,58 b	92 \pm 3,21 b	79 \pm 1,75 c

Rec.= recuperação

* As médias seguidas de uma mesma letra, dentro da mesma coluna, não diferem entre si a 5% de probabilidade pelo teste de Tukey.

4.2.3. Volume de solvente

Os testes para otimização do volume de solvente foram realizados por uma hora, empregando diferentes volumes de acetato de etila. As médias de recuperação obtidas são mostradas no Quadro 6.

Os resultados obtidos indicam que, para um volume de 4 mL de acetato de etila, os valores de recuperação foram abaixo do aceitável (< 80%).

Para os volumes de 7 mL e 10 mL de acetato de etila, os valores percentuais estão dentro do intervalo estabelecido por CLESCERI et al. (1989), exceto para o heptacloro, que novamente apresentou baixos valores devido à presença de um contaminante no branco com o mesmo tempo de retenção deste organoclorado.

Estatisticamente, não houve diferenças nas médias de recuperação obtidas para a maioria dos organoclorados estudados, utilizando-se os volumes de 4, 7 e 10 mL de acetato de etila, com exceção do heptacloro, cujos resultados diferem significativamente dos demais.

Visando uma técnica de baixo custo, otimizou-se o método adotando o volume de 7 mL de acetato de etila, uma vez que este apresentou valores de recuperação superiores aos demais. Por ser a destilação e extração simultâneas uma técnica que consome pequena quantidade de solvente, quando comparada com a extração líquido-líquido, onde se emprega volume maior de solvente, ela se torna uma técnica economicamente viável.

Quadro 6 - Percentagem de recuperação para otimização do volume de solvente para a técnica de destilação e extração simultâneas

Pesticidas organoclorados	Nível de fortificação em água ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	Rec.(%) 4 mL de acetato de etila	Rec.(%) 7 mL de acetato de etila	Rec.(%) 10 mL de acetato de etila
Heptacloro	0,2	N.R a	33 \pm 9,89 a	13 \pm 1,00 a
Aldrin	0,2	77 \pm 3,78 b	95 \pm 1,00 b	85 \pm 3,51 b
op'-DDE	0,4	75 \pm 3,51 b	93 \pm 3,00 b	93 \pm 4,16 b
pp'-DDE	0,4	79 \pm 2,52 b	92 \pm 1,00 b	89 \pm 2,08 b
op'-DDD	0,6	72 \pm 4,62 b	87 \pm 3,06 b	85 \pm 7,50 b
op'-DDT	0,6	74 \pm 4,16 b	92 \pm 4,00 b	89 \pm 4,72 b
pp'-DDD	0,6	74 \pm 5,13 b	88 \pm 4,00 b	83 \pm 9,52 b
pp'-DDT	0,8	75 \pm 5,57 b	93 \pm 4,58 b	89 \pm 6,35 b

Rec.= recuperação.

* As médias seguidas de uma mesma letra, dentro da mesma coluna, não diferem entre si a 5% de probabilidade pelo teste de Tukey.

4.3. Eficiência das técnicas analíticas

Uma vez estabelecidas as condições das análises cromatográficas e os tempos de retenção de cada organoclorado nas condições especificadas, procurou-se estabelecer a eficiência das técnicas analíticas.

A eficiência das duas técnicas analíticas foi estudada: de extração líquido-líquido e de destilação e extração simultâneas. A eficiência das técnicas foi avaliada pela recuperação de cada organoclorado contido em amostras de água deionizada fortificadas com quantidades conhecidas dos organoclorados estudados.

4.3.1. Extração líquido-líquido

A extração líquido-líquido é a técnica recomendada pela EPA para extração de pesticidas organoclorados em água (BARCELÓ, 1993). O método consiste na extração direta dos resíduos de pesticidas clorados com solvente orgânico, seguido da concentração dos extratos em evaporador rotatório e determinação por cromatografia gasosa com detector de captura de elétrons (LARA e BARRETO, 1972).

Apesar de este método vir sendo amplamente empregado em análise de resíduos de pesticidas, ele será igualmente investigado, pois servirá como referência em estudos comparativos para a outra técnica a ser estudada: destilação e extração simultâneas.

A metodologia aplicada na extração líquido-líquido foi a estabelecida por CLESCERI et al. (1989).

Os cálculos de recuperação para *op'*-DDT e *pp'*-DDD foram feitos pelos cromatogramas obtidos pelo aparelho CG-270. Para aldrin, *op'*-DDE, *pp'*-DDE, *op'*-DDD e *pp'*-DDT, os cálculos foram feitos pelos cromatogramas do aparelho HP- 5890- série II.

Para a mistura-padrão 2 (MP₂), os cálculos de recuperação para α HCH, δ HCH, aldrin, heptacloro epóxido, endosulfan I, dieldrin, endrin, endosulfan II e endosulfato foram feitos pelo cromatograma do aparelho HP- 5890- série II. O γ HCH ($t_R = 4,181$) e β HCH ($t_R = 4,544$), nas fortificações, não se separaram quando injetados no aparelho HP-5890- série II, sendo o mesmo observado para o *op'*-DDT e *pp'*-DDD. Somente no cromatograma do aparelho CG-270 verificou-se a separação desses organoclorados. A quantificação foi feita desta forma, pois apesar de as colunas dos dois cromatógrafos possuírem a mesma fase estacionária, pode haver diferença na fabricação e no empacotamento das mesmas, alterando a separação entre esses organoclorados. Os Quadros 7 e 8 apresentam os resultados obtidos nos testes de recuperação de inseticidas organoclorados em amostras de águas fortificadas com MP₁ e MP₂, usando a técnica de extração líquido-líquido.

Quadro 7 - Percentagem de recuperação de organoclorados da mistura-padrão 1 (MP₁) em dois níveis de fortificações em água pela técnica de extração líquido-líquido

Pesticidas organoclorados	Nível de fortificação em água ($\mu\text{g. L}^{-1}$)	Recuperação (%)
Heptacloro	0,2	16 \pm 1,15
	0,4	14 \pm 1,00
Aldrin	0,2	66 \pm 1,53
	0,4	71 \pm 3,79
op' - DDE	0,4	87 \pm 5,29
	0,8	82 \pm 1,15
pp' -DDE	0,4	91 \pm 4,93
	0,8	85 \pm 1,53
op' -DDD	0,6	96 \pm 2,52
	1,2	84 \pm 1,75
op' -DDT	0,6	98 \pm 1,15
	1,2	98 \pm 3,51
pp' - DDD	0,6	102 \pm 1,75
	1,2	101 \pm 2,64
pp' -DDT	0,8	93 \pm 2,00
	1,6	86 \pm 1,75

Quadro 8 - Percentagem de recuperação de organoclorados da mistura-padrão 2 (MP₂) em dois níveis de fortificação em água pela técnica de extração líquido-líquido

Pesticidas organoclorados	Nível de fortificação em água ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	Recuperação (%)
α HCH	0,1	96 \pm 3,05
	0,2	80 \pm 3,21
γ HCH	0,2	82 \pm 2,00
	0,4	59 \pm 0,00
β HCH	0,4	95 \pm 2,52
	0,8	75 \pm 1,00
δ HCH	0,1	93 \pm 2,08
	0,2	90 \pm 0,58
Aldrin	0,2	55 \pm 3,00
	0,4	73 \pm 3,00
Heptacloro epóxido	0,3	93 \pm 2,00
	0,6	84 \pm 3,60
Endosulfan I	0,4	96 \pm 5,19
	0,8	95 \pm 10,50
Dieldrin	0,2	99 \pm 1,00
	0,4	90 \pm 4,51
Endrin	0,6	114 \pm 2,08
	1,2.	96 \pm 7,77
Endosulfan II	0,8	100 \pm 4,51
	1,6	92 \pm 0,58
Endosulfato	2,0	106 \pm 1,15
	4,0	114 \pm 1,00

Os valores percentuais de recuperação obtidos em dois níveis de fortificação em água variaram entre um mínimo de 14 e um máximo de 114%, conforme os Quadros 7 e 8.

Para obter uma boa recuperação, os valores percentuais aceitáveis devem variar de 80 a 120% (CLESCERI et al., 1989; OLIVEIRA e TOLEDO, 1995). Essa mesma faixa de recuperação é aceita internacionalmente.

De acordo com os resultados obtidos nos Quadros 7 e 8, os organoclorados que apresentaram valores percentuais de recuperação para os dois níveis de fortificação em água compatíveis com CLESCERI et al. (1989) foram: *op'*-DDE, *pp'*-DDE, *op'*-DDD, *op'*-DDT, *pp'*-DDD, *pp'*-DDT, α HCH, δ HCH, heptacloro epóxido, endosulfan I, dieldrin, endrin, endosulfan II e endosulfato.

O heptacloro e o aldrin, para os dois níveis de fortificação em água, apresentaram baixos valores de recuperação ($16 \pm 1,15$ e $14 \pm 1,00$) e ($66 \pm 1,53$ e $71 \pm 3,79$), respectivamente. Novamente, o branco apresentou um contaminante com tempo de retenção próximo ao do heptacloro, dificultando sua quantificação.

RIBEIRO et al. (1987) observaram boa recuperação para esses dois organoclorados e para os demais, com uma média de recuperação para o heptacloro de ($93,6 \pm 5,68$ e $92,4 \pm 8,38$), aldrin ($92,2 \pm 6,18$ e $95,6 \pm 10,10$), α HCH ($92,8 \pm 6,08$ e $93,1 \pm 6,71$), γ HCH ($94,0 \pm 4,49$ e $95,2 \pm 6,09$), *pp'*-DDE ($93,3 \pm 8,96$ e $93,2 \pm 8,01$), endrin ($96,4 \pm 6,16$ e $94,6 \pm 6,18$) e *pp'*-DDT ($98,0 \pm 8,22$ e $96,0 \pm 4,71$), para dois níveis de fortificação.

O γ HCH e β HCH obtiveram boa recuperação para os níveis de fortificação em água de $0,2 \mu\text{g.L}^{-1}$ e $0,4 \mu\text{g.L}^{-1}$, respectivamente. Para o segundo nível de fortificação ($0,4 \mu\text{g.L}^{-1}$ e $0,8 \mu\text{g.L}^{-1}$), os valores de recuperação encontrados foram abaixo do aceitável pela literatura ($59 \pm 0,00$) e ($75 \pm 1,00$).

TAN e VIJAYALETCHUMY (1994), ao analisarem resíduos de organoclorados em sedimentos de rios, obtiveram valores percentuais superiores para γ HCH ($97,0 \pm 6,6$) e β HCH ($93,0 \pm 7,6$).

Essas baixas recuperações podem estar relacionadas com os detergentes utilizados na limpeza das vidrarias, que podem conter compostos orgânicos que interferem na análise cromatográfica.

Outros componentes em nível de traços, presentes nos solventes que são considerados como contaminantes, são compostos oxidantes, como peróxidos orgânicos, os quais podem oxidar pesticidas durante as etapas de concentração por evaporação, provocando perdas que podem mascarar os resultados. A presença de compostos de caráter ácido ou básico pode gerar artefatos analíticos durante as etapas de concentração e evaporação (DORIGATTI, 1987).

BEVENUE et al. (1971) relataram que os solventes orgânicos, as vidrarias, as tampas de plásticos, o papel-filtro e outros contribuem para contaminação em amostras de água, podendo, assim, interferir nas análises cromatográficas.

Além disso, o uso de papel-filtro, ao se aplicar a técnica de extração líquido-líquido, pode interferir nas análises, acarretando baixos valores de recuperação, como no caso do heptacloro. Aconselha-se a utilizar uma coluna de placa porosa de 2 cm de diâmetro com torneira, contendo 8 a 10 cm de sulfato de sódio anidro, para o balão de rotavapor de 100 mL.

4.3.2. Destilação e extração simultâneas

Após a otimização da técnica de destilação e extração simultâneas, estudou-se a eficiência da técnica com os mesmos níveis de fortificação em água deionizada utilizados nos estudos da técnica de extração líquido-líquido.

As condições ideais de trabalho para a técnica de destilação e extração simultâneas foram as seguintes: tempo de extração: uma hora; solvente de extração: acetato de etila; e volume de solvente: 7mL.

Os Quadros 9 e 10 apresentam os resultados obtidos nos testes de recuperação dos inseticidas organoclorados em amostras de água fortificadas com MP₁ e MP₂ pela técnica de destilação e extração simultâneas.

Quadro 9 - Percentagem de recuperação de organoclorados da mistura-padrão 1 (MP₁) em dois níveis de fortificação em água pela técnica de destilação e extração simultâneas

Pesticidas organoclorados	Nível de fortificação em água ($\mu\text{g. L}^{-1}$)	Recuperação (%)
Heptacloro	0,2	33 \pm 9,89
	0,4	12 \pm 2,08
Aldrin	0,2	95 \pm 1,00
	0,4	99 \pm 5,03
op'-DDE	0,4	93 \pm 3,00
	0,8	97 \pm 5,20
pp'-DDE	0,4	92 \pm 1,00
	0,8	100 \pm 4,36
op'-DDD	0,6	87 \pm 3,06
	1,2	91 \pm 5,57
op'-DDT	0,6	92 \pm 4,00
	1,2	94 \pm 4,93
pp'-DDD	0,6	88 \pm 4,00
	1,2	92 \pm 4,93
pp'-DDT	0,8	93 \pm 4,58
	1,6	96 \pm 5,77

Quadro 10 - Percentagem de recuperação de organoclorados da mistura-padrão 2 (MP₂) em dois níveis de fortificação em água pela técnica de destilação e extração simultâneas

Pesticidas organoclorados	Nível de fortificação em água ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	Recuperação (%)
α HCH	0,1	87 \pm 6,03
	0,2	96 \pm 5,57
γ HCH	0,2	89 \pm 5,57
	0,4	86 \pm 6,24
β HCH	0,4	56 \pm 5,57
	0,8	42 \pm 10,07
δ HCH	0,1	42 \pm 2,08
	0,2	41 \pm 4,55
Aldrin	0,2	90 \pm 5,57
	0,4	88 \pm 6,08
Heptacloro epóxido	0,3	85 \pm 2,08
	0,6	93 \pm 4,04
Endosulfan I	0,4	88 \pm 2,08
	0,8	80 \pm 0,58
Dieldrin	0,2	94 \pm 9,07
	0,4	89 \pm 3,00
Endrin	0,6	100 \pm 3,51
	1,2.	89 \pm 5,51
Endosulfan II	0,8	27 \pm 5,00
	1,6	37 \pm 5,20
Endosulfato	2,0	N.R
	4,0	N.R

N.R = não-recuperado.

Os resultados apresentados nos Quadros 9 e 10 mostram que a técnica de destilação e extração simultâneas apresenta valores percentuais de recuperação compatíveis com o intervalo estabelecido por CLESCERI et al. (1989) para os seguintes organoclorados estudados: aldrin, op'-DDE, pp'-DDE, op'-DDD, op'-DDT, pp'-DDD, pp'-DDT, α HCH, γ HCH, heptacloro epóxido, dieldrin, endrin e endosulfan I.

O heptacloro, β HCH, δ HCH e endosulfan II apresentaram valores percentuais abaixo do permitido para os dois níveis de fortificação em água.

GODEFROOT et al. (1982) verificaram boa recuperação para os seguintes organoclorados: HCH-isômero (101,3%), lindano (103,0%), aldrin (103,9%), heptacloro epóxido (100,2%), pp'-DDE (98,3%), dieldrin (98,2%), endrin (101,5%), op'-DDT (97,7%), DDD (96,7%) e pp'-DDT (101,8%). Os valores encontrados por esses autores estão próximos aos resultados apresentados nos Quadros 9 e 10, exceto em relação ao HCH-isômero, que obteve valor de recuperação superior ao encontrado pelo β HCH e δ HCH (Quadro 10).

O branco apresentou um contaminante que corresponde ao mesmo tempo de retenção do heptacloro, o que poderia ter acarretado essa baixa recuperação. Seria, portanto, aconselhável não utilizar papel-filtro ao aplicar a técnica de destilação e extração simultâneas e sim uma coluna de placa porosa preenchida com sulfato de sódio anidro.

Os ftalatos orgânicos, utilizados na fabricação das tampas plásticas dos vidros, são contaminantes comumente encontrados em solventes e reagentes. Estes contaminantes estranhos apresentam picos no cromatograma e podem ter tempo de retenção similar ou sobreposto ao característico do pesticida, mesmo em duas ou três fases estacionárias diferentes (DORIGATTI, 1987).

Por essa razão, os solventes comerciais de qualidade "resíduos de pesticidas" devem ser embalados em vasilhames de vidro com tampas contendo um protetor interno de teflon, de grande inércia química (DORIGATTI, 1987).

O método não se mostrou eficiente para extrair endosulfan II, δ HCH e

β HCH. O mesmo ocorreu com o endosulfato, que não foi recuperado por essa técnica de extração.

Considerando somente o primeiro nível de fortificação entre as duas técnicas, extração líquido-líquido e destilação e extração simultâneas, a regressão linear aplicada aos dados revelou uma equação igual a $Y = 50,786 + 0,263 X$, com o coeficiente de correlação igual a 0,188, o que mostra uma dispersão dos dados.

4.4. Análise de organoclorados em amostras naturais

O carreamento pelas águas de chuvas das partículas de solos tratadas por pesticidas é a maior causa de contaminação de córregos, rios e, finalmente, mar (LARA e BARRETO, 1972).

A contaminação dos cursos e depósitos naturais de água pode ser devida às partículas das formulações levadas pelos ventos por ocasião das aplicações por aeronaves ou em razão do carreamento superficial dos inseticidas depositados no solo pelas águas pluviais ou de irrigação (CELESTE e CÁCERES, 1983).

Neste trabalho, analisaram-se amostras de águas do ribeirão São Bartolomeu em três pontos diferentes: Peter Henry Rolfs, Rua Nova e Pau de Paina, aplicando-se as técnicas de extração líquido-líquido e destilação e extração simultâneas.

A bacia do ribeirão São Bartolomeu inclui terras dos municípios de Viçosa, Coimbra e Cajuri, na Zona da Mata de Minas Gerais, e a cidade de Viçosa ocupa posição de destaque, como centro de convergência das atividades da área. O ribeirão São Bartolomeu está incluso na bacia do Rio Doce, formando, juntamente com o rio Turvo Limpo, um grande sistema de drenagem do Município de Viçosa e seus vizinhos (VALENTE et al., 1977).

Os Quadros 11 e 12 apresentam valores de concentrações ($\mu\text{g.L}^{-1}$) de resíduos de organoclorados encontrados nos três pontos de coleta do ribeirão São Bartolomeu pela técnica de extração líquido-líquido e pela técnica de destilação e extração simultâneas, respectivamente. As amostras de água foram coletadas no período de março a abril de 1996.

Quadro 11 - Concentrações de organoclorados nos seguintes pontos de coleta do ribeirão São Bartolomeu: Peter Henry Rolfs, Rua Nova e Pau de Paina, pela técnica de extração líquido-líquido

Inseticidas organoclorados	Conc. ($\mu\text{g.L}^{-1}$)		
	P.H.R	P.N	P.P
Aldrin	-	3,71	-
Heptacloro epóxido	-	-	6,51
Endrin	2,24	4,48	-
op' -DDT	-	-	7,50

P.H.R = Peter Henry Rolfs; R.N = Rua Nova; P.P = Pau de Paina.

Quadro 12 - Concentrações de organoclorados nos seguintes pontos de coleta: Peter Henry Rolfs, Rua Nova e Pau de Paina, pela técnica de destilação e extração simultâneas

Inseticidas organoclorados	Conc. ($\mu\text{g.L}^{-1}$)		
	P.H.R	R.N	P.P
α HCH	1,59	3,00	1,39
Aldrin	1,86	-	-
Heptacloro epóxido	14,76	-	22,74

P.H.R = Peter Henry Rolfs; R.N = Rua Nova; P.P = Pau de Paina.

Pela legislação, os teores máximos dos organoclorados encontrados no ribeirão São Bartolomeu, permitidos em águas doces (classe 3), são aquelas mostrados no Quadro 13 (BRASIL, 1986).

Quadro 13 - Teores máximos de organoclorados permitidos em água doce

Pesticidas organoclorados	Concentrações máximas permitidas ($\mu\text{g.L}^{-1}$)
Aldrin	0,03
Heptacloro epóxido	0,1
Endrin	0,2
op'-DDT	1,0
α HCH	3,0

Fonte: BRASIL (1986)

No presente estudo, o resíduo de organoclorado α HCH apresenta valor abaixo do permitido pela legislação; para os demais organoclorados, aldrin, heptacloro epóxido, endrin e op'-DDT, os valores encontrados estão acima do permitido, conforme mostram os Quadros 11 e 12.

Pode-se observar, pelo Quadro 11, que os resíduos encontrados pela técnica de extração líquido-líquido não foram os mesmos encontrados pela técnica de destilação e extração simultâneas (Quadro 12). Uma explicação para esse fato é que a água do ribeirão São Bartolomeu pode conter material em suspensão, sedimento, o qual pode adsorver alguns desses pesticidas, não permitindo a sua extração pela técnica de destilação e extração simultâneas.

Além disso, os pesticidas podem migrar para as paredes do recipiente e ser absorvidos, mesmo em recipiente de vidro, após o líquido ser transferido para ser analisado (REIS, 1984).

Pode-se observar, pelo Quadro 12, que o α HCH foi encontrado somente quando se aplicou a técnica de destilação e extração simultâneas. Este organoclorado ficou ausente ao ser analisado pela técnica de extração líquido-líquido, apesar de apresentar boa eficiência em amostras de água deionizada (Quadro 8). Diante desse fato, o que poderia ter ocorrido é que esse pico

encontrado na região de α HCH pela técnica de destilação e extração simultâneas pode corresponder a um outro composto orgânico que possui tempo de retenção similar a este organoclorado. Para maior confirmação devem-se utilizar colunas recheadas com fases estacionárias diferentes ou aplicar a técnica cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massa (CG/EM).

LARA e BARRETO (1972) verificaram resíduos de α HCH em valores abaixo de $1 \mu\text{g.L}^{-1}$ e de β HCH em valores oscilando em torno de $2 \mu\text{g.L}^{-1}$, em amostras de água na região de São Paulo.

Também pesquisando resíduos de organoclorados em água, STACHEL et al. (1981) identificaram resíduos de organoclorados no rio Weser, próximo à República Federal da Alemanha, para α HCH ($3,3 \times 10^{-3} \mu\text{g L}^{-1}$) e lindano ($0,0116 \mu\text{g.L}^{-1}$).

Nos Estados Unidos têm sido encontrados, em águas de rios, resíduos de HCH da ordem de $0,01 \mu\text{g.L}^{-1}$. Na Inglaterra esses níveis estão em torno de 0,005 a $0,2 \mu\text{g.L}^{-1}$ e, na Alemanha Oriental, eles têm se situado entre 0,1 e $0,7 \mu\text{g.L}^{-1}$ (BERBERT e CRUZ, 1984).

Os valores encontrados para o α HCH por LARA e BARRETO (1972), STACHEL et al. (1981) e BERBERT e CRUZ (1984) estão abaixo do encontrado no ribeirão São Bartolomeu.

CÁCERES et al. (1981), em águas das cidades de São Carlos e Araraquara (SP), detectaram resíduos de HCH em todas as amostras analisadas, variando de 0,12 a $1,1 \mu\text{g.L}^{-1}$. Encontraram também o DDT alcançando níveis de $9 \mu\text{g.L}^{-1}$; o endosulfan, de até $3,1 \mu\text{g.L}^{-1}$; e o clordano, em algumas amostras, de até $1,3 \mu\text{g.L}^{-1}$. Essa concentração encontrada para o organoclorado DDT está acima da permitida pela legislação.

Como não houve oportunidade de confirmação da presença desses organoclorados nas águas do ribeirão São Bartolomeu, não se pode afirmar que os picos encontrados correspondam realmente aos inseticidas, fazendo-se necessário novo estudo.

4.5. Eficiência das técnicas analíticas em amostras naturais

Para avaliar a eficiência das duas técnicas estudadas, extração líquido-líquido e destilação e extração simultâneas, em amostras mais complexas, fortificou-se um dos três pontos de coleta do ribeirão São Bartolomeu (Rua nova) e calculou-se a recuperação de cada organoclorado após aplicação das técnicas.

Os Quadros 14 e 15 apresentam valores médios percentuais de recuperação obtidos pela aplicação da técnica de extração líquido-líquido a amostras de águas do ribeirão São Bartolomeu fortificadas com MP₁ e MP₂, respectivamente. Para a técnica de destilação e extração simultâneas, os valores médios percentuais de recuperação estão contidos nos Quadros 16 e 17.

Quadro 14 - Percentagem de recuperação de organoclorados da mistura-padrão 1 (MP₁) em um nível de fortificação em água, pela técnica de extração líquido-líquido

Pesticidas organoclorados	Nível de fortificação em água ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	Recuperação (%)
Heptacloro	0,2	12 \pm 1,18
Aldrin	0,2	60 \pm 7,78
op'-DDE	0,4	80 \pm 6,36
pp' -DDE	0,4	92 \pm 4,24
op'-DDD	0,6	81 \pm 4,24
op'-DDT	0,6	80 \pm 4,95
pp'-DDD	0,6	92 \pm 5,66
pp'-DDT	0,8	83 \pm 5,65

Quadro 15 - Percentagem de recuperação de organoclorados da mistura-padrão 2 (MP₂) em um nível de fortificação em água, pela técnica de extração líquido-líquido

Pesticidas organoclorados	Nível de fortificação em água ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	Recuperação (%)
α HCH	0,1	86 \pm 2,12
γ HCH	0,2	93 \pm 1,41
β HCH	0,4	74 \pm 0,71
δ HCH	0,1	61 \pm 5,66
Aldrin	0,2	66 \pm 7,78
Heptacloro epóxido	0,3	97 \pm 5,66
Endosulfan I	0,4	85 \pm 2,83
Dieldrin	0,2	82 \pm 3,53
Endrin	0,6	82 \pm 0,71
Endosulfan II	0,8	86 \pm 0,00
Endosulfato	2,0	71 \pm 2,83

Ao analisar os Quadros 14 e 15, constatou-se baixa recuperação para os organoclorados heptacloro, aldrin, β HCH, δ HCH e endosulfato. Os valores de recuperação encontrados foram inferiores ao intervalo estabelecido por CLESCERI et al. (1989). Esses valores estão abaixo do observado por TAN e VIJAYALETCHUMY (1994), que verificaram, em amostras de sedimentos de rios, as seguintes médias de recuperação para os organoclorados: α HCH ($95,0 \pm 5,6$), β HCH ($93,0 \pm 7,6$), γ HCH ($97,0 \pm 6,6$), pp'-DDE ($94,0 \pm 5,4$), pp'-DDT ($96,0 \pm 8,6$), heptacloro ($95 \pm 7,5$), heptacloro epóxido ($96,0 \pm 6,8$), endosulfan I ($98,0 \pm 5,8$), endosulfan II ($96,0 \pm 7,8$), endrin ($103,0 \pm 6,8$), dieldrin ($94,0 \pm 9,6$) e aldrin ($91 \pm 7,6$).

Em se tratando de águas naturais, é provável que se encontrem grandes variedades de substâncias químicas que fazem parte dos detergentes e materiais inorgânicos, como cloretos, nitrogênio amoniacal, sódio, etc., introduzidos na água usada para fins domésticos. Estes, por sua vez, podem mascarar os resultados, ocasionando baixos valores de recuperação (BENN e MACAULIFFE, 1981).

Quadro 16 - Percentagem de recuperação de organoclorados da mistura-padrão 1 (MP₁) em um nível de fortificação em água, pela técnica de destilação e extração simultâneas

Pesticidas organoclorados	Nível de fortificação em água ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	Recuperação (%)
Heptacloro	0,2	15 \pm 1,41
Aldrin	0,2	87 \pm 2,12
op'-DDE	0,4	88 \pm 4,95
pp' -DDE	0,4	96 \pm 3,53
op'-DDD	0,6	91 \pm 2,83
op'-DDT	0,6	89 \pm 7,07
pp'-DDD	0,6	89 \pm 12,02
pp'-DDT	0,8	89 \pm 10,60

Quadro 17 - Percentagem de recuperação de organoclorados da mistura-padrão 2 (MP₂) em um nível de fortificação em água, pela técnica de destilação e extração simultâneas

Pesticidas organoclorados	Nível de fortificação em água ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	Recuperação (%)
α HCH	0,1	58 \pm 9,89
γ HCH	0,2	49 \pm 4,95
β HCH	0,4	52 \pm 16,26
δ HCH	0,1	15 \pm 0,00
Aldrin	0,2	95 \pm 13,43
Heptacloro epóxido	0,3	91 \pm 0,00
Endosulfan I	0,4	34 \pm 2,12
Dieldrin	0,2	87 \pm 0,71
Endrin	0,6	89 \pm 0,71
Endosulfan II	0,8	N.R
Endosulfato	2,0	N.R

Analisando os Quadros 16 e 17, pode-se observar que a técnica de destilação e extração simultâneas, quando aplicada a amostras naturais fortificadas, é eficiente para dez dos organoclorados estudados, estando oito abaixo do intervalo de 80 a 120%. Dentre estes, podem-se destacar: α HCH, γ HCH, β HCH, δ HCH, endosulfan I, endosulfan II e endosulfato. Os demais estão dentro do intervalo aceito.

A perda de eficiência desta técnica, quando aplicado a esse tipo de amostra, pode estar relacionada com a presença de materiais em suspensão, que podem adsorver alguns organoclorados, abaixando os valores de recuperação.

4.6. Limite de detecção

O limite de detecção (LD) é a concentração mais baixa de um componente, em uma dada matriz, que o procedimento analítico é capaz de detectar. O limite é frequentemente baseado no nível de ruído, o qual é medido na linha de base próxima ao pico real ou esperado do componente (GAGNOTTO e ELANCO, 1993). O limite de detecção considerado, neste trabalho, foi de duas vezes o nível de ruído de fundo para o aldrin, substância tomada como referência.

4.6.1. Limite de detecção do aparelho

O limite de detecção do aparelho foi determinado pela Fundação Ezequiel Dias (FUNED), injetando-se soluções do organoclorado de referência, aldrin, em diferentes concentrações, empregando as condições analíticas previamente estabelecidas. O limite encontrado foi de $0,5 \text{ pg}\cdot\mu\text{L}^{-1}$.

4.6.2. Limite de detecção do método

Amostras de água deionizada fortificadas com quantidades conhecidas do padrão de referência, aldrin, foram submetidas às técnicas de extração.

O limite de detecção dos dois métodos, para o organoclorado de referência, aldrin, foi de $0,6 \text{ pg}\cdot\mu\text{L}^{-1}$, o que mostra boa sensibilidade dessas técnicas.

4.7. Comparação dos resultados

O Quadro18 apresenta um resumo dos resultados do estudo da eficiência das técnicas investigadas, considerando somente um nível de fortificação em amostras de água deionizada e de águas naturais. Para avaliar a eficiência entre as duas técnicas, levou-se em consideração o intervalo de recuperação aceitável (80 a 120%).

Quadro 18 - Comparações entre as técnicas de extração líquido-líquido e destilação e extração simultâneas em águas deionizada e naturais, fortificadas com MP₁ e MP₂

Clorados	N.F.A	E.L.L	D.E.S	E.L.L	D.E.S
	($\mu\text{g.L}^{-1}$)	A.D (%)	A.D (%)	A.N (%)	A.N (%)
Heptacloro	0,2	16 ± 1,15	33 ± 9,89	12 ± 1,18	15 ± 1,41
Aldrin	0,2	66 ± 1,53	95 ± 1,00	60 ± 7,78	87 ± 2,12
op'-DDE	0,4	87 ± 5,29	93 ± 3,00	80 ± 6,36	88 ± 4,95
pp'-DDE	0,4	91 ± 4,93	92 ± 1,00	92 ± 4,24	96 ± 3,53
op'-DDD	0,6	96 ± 2,52	87 ± 3,06	81 ± 4,24	91 ± 2,83
op'-DDT	0,6	98 ± 1,15	92 ± 4,00	80 ± 4,95	89 ± 7,07
pp'-DDD	0,6	102 ± 1,75	88 ± 4,00	92 ± 5,66	89 ± 12,02
pp'-DDT	0,8	93 ± 2,00	93 ± 4,58	83 ± 5,65	89 ± 10,60
α HCH	0,1	96 ± 3,05	87 ± 6,03	86 ± 2,12	58 ± 9,89
γ HCH	0,2	82 ± 2,00	89 ± 5,57	93 ± 1,41	49 ± 4,95
β HCH	0,4	95 ± 2,52	56 ± 5,57	74 ± 0,71	52 ± 16,26
δ HCH	0,1	93 ± 2,08	42 ± 2,83	61 ± 5,66	15 ± 0,00
Aldrin	0,2	55 ± 3,00	90 ± 5,57	66 ± 7,78	95 ± 13,43
Heptacloro epóxido	0,3	93 ± 2,00	85 ± 2,08	97 ± 5,66	91 ± 0,00
Endosulfan I	0,4	96 ± 5,19	88 ± 2,08	85 ± 2,83	34 ± 2,12
Dieldrin	0,2	99 ± 1,00	94 ± 9,07	82 ± 3,53	87 ± 0,71
Endrin	0,6	114 ± 2,08	100 ± 3,51	82 ± 0,71	89 ± 0,71
Endosulfan II	0,8	105 ± 4,51	27 ± 5,00	86 ± 0,00	N.R
Endosulfato	2,0	106 ± 0,58	N.R	71 ± 2,83	N.R

N.F.A= nível de fortificação na água; E.L.L= extração líquido-líquido; D.E.S= destilação e extração simultâneas; AD= água deionizada; A.N= amostras naturais; N.R= não-recuperado

Comparando-se as técnicas de extração líquido-líquido e destilação e extração simultâneas aplicados em amostras de água deionizada, fortificadas com MP₁ e MP₂, pode-se observar que a técnica de extração líquido-líquido apresentou níveis de recuperação superiores aos obtidos pela técnica de destilação e extração simultâneas para os seguintes organoclorados: βHCH (95 ± 2,52), δHCH (93 ± 2,08), endosulfan II (105 ± 4,51) e endosulfato (106 ± 0,58). Por sua vez, a técnica de destilação e extração simultâneas apresentou boa recuperação para o organoclorado aldrin (95 ± 1,00).

De modo geral, a técnica de extração líquido-líquido apresentou maior eficiência no seu processo de extração para os seguintes organoclorados estudados: op'-DDE, pp'-DDE, op'-DDD, op'-DDT, pp'-DDD, pp'-DDT, αHCH, γHCH, βHCH, δHCH, heptacloro epóxido, endosulfan I, dieldrin, endrin, endosulfan II e endosulfato.

Para a técnica de destilação e extração simultâneas, os organoclorados que apresentaram maior eficiência foram: aldrin, op'-DDE, pp'-DDE, op'-DDD, op'-DDT, pp'-DDD, pp'-DDT, αHCH, γHCH, heptacloro epóxido, endosulfan I, dieldrin, endrin.

Em amostras naturais, ao se comparar a eficiência da técnica extração líquido-líquido com a de destilação e extração simultâneas, verificou-se que a técnica de extração líquido-líquido obteve boa recuperação para os seguintes organoclorados: op'-DDE, pp'-DDE, op'-DDD, op'-DDT, pp'-DDD, pp'-DDT, αHCH, γHCH, heptacloro epóxido, endosulfan I, dieldrin, endrin e endosulfan II. Já a técnica de destilação e extração simultâneas mostrou-se eficiente em amostras naturais para os organoclorados: aldrin, op'-DDE, pp'-DDE, op'-DDD, op'-DDT, pp'-DDD, pp'-DDT, heptacloro epóxido, dieldrin e endrin. Destes, somente o aldrin (87 ± 2,12) apresentou recuperação superior à da técnica de extração líquido-líquido. A técnica de extração líquido-líquido, para os organoclorados αHCH (86 ± 2,12), γHCH (93 ± 1,41), endosulfan I (85 ± 2,83) e endosulfan II (86 ± 0,00), apresentou valores de recuperação superiores a técnica

de destilação e extração simultâneas.

Comparando-se as amostras fortificadas em água deionizada e águas naturais, pela técnica de extração líquido-líquido, verificou-se, em ambas, baixa recuperação para o heptacloro e para o organoclorado aldrin. Em amostras naturais, a recuperação dos organoclorados β HCH, δ HCH e endosulfato foi inferior à obtida em amostras de água deionizada.

Para a técnica de destilação e extração simultâneas, verificou-se que, em amostras naturais, os valores percentuais de recuperação encontrados para α HCH, γ HCH e endosulfan I foram inferiores aos encontrados em amostras de água deionizada. Verificou-se, também, que heptacloro, β HCH, δ HCH, endosulfan II e endosulfato apresentaram baixa recuperação tanto em amostras naturais quanto em amostras de água deionizada.

5. RESUMO E CONCLUSÕES

Os resíduos de pesticidas gerados pela utilização indiscriminada de agrotóxicos, que muitas vezes são de difícil eliminação, podem causar não somente problemas de poluição ambiental, como também de saúde pública.

Os organoclorados foram o primeiro grupo de agrotóxicos que despertou a opinião pública para os aspectos de contaminação ambiental. O longo poder residual, considerado como característica positiva desses compostos, começou a ser considerado um sério inconveniente, encerrando um significado ecológico extremamente grave.

Neste trabalho, foram avaliadas duas técnicas de extração: extração líquido-líquido, técnica convencional de análise de resíduos de inseticidas organoclorados em água; e destilação e extração simultâneas, técnica pouco estudada. Avaliaram-se também os níveis residuais de organoclorados presentes no ribeirão São Bartolomeu, na região de Viçosa-MG, empregando essas duas técnicas.

Comparando a eficiência de recuperação entre essas duas técnicas de extração, em amostras de águas deionizadas e de águas naturais, para um grupo de 18 organoclorados, constatou-se que a técnica de destilação e extração simultâneas, em amostras de águas deionizadas, mostrou-se eficiente para 13 organoclorados, apresentando resultados próximos ao da técnica de extração

líquido-líquido, que se mostrou eficiente para 14 organoclorados. Em amostras naturais, verificou-se eficiência para dez organoclorados, ao aplicar a técnica de destilação e extração simultâneas, e para 13, aplicando a técnica de extração líquido-líquido.

O limite de detecção encontrado para os dois métodos foi de $0,6\mu\text{g.L}^{-1}$.

Por ser a destilação e extração simultâneas uma técnica rápida, economicamente viável e que consome menor volume de solvente, ela merece maiores estudos.

Foram detectados quatro inseticidas organoclorados nas amostras do ribeirão São Bartolomeu, empregando a técnica de extração líquido-líquido, estando estes em níveis superiores aos permitidos pela legislação (aldrin, heptaclo epóxido, endrin e op'-DDT). Por meio da técnica de destilação e extração simultâneas, verificou-se a presença de três organoclorados, com dois encontrando-se acima do permitido (aldrin e heptaclo epóxido).

A presença desses organoclorados no ribeirão São Bartolomeu não significa o uso destes até os dias de hoje. A persistência e os efeitos desses agentes químicos ao longo do tempo podem tornar-se um risco, sendo necessária a monitoração e vigilância desses produtos em águas e sedimentos. Além disso, não se pode descartar a venda clandestina de alguns desses produtos, cuja eficácia no combate às pragas é inegável.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADEODATO, S. Veneno na ponta da linha. **Globo Ciência**, Rio de Janeiro, v.5, n 54, p. 28-31, 1996.
- ALBERT, L. Resíduos de plaguicidas organoclorados en leche materna y riegos para la salud. **Boletín De La Oficina Sanitaria Panamericana**, Washington, D.C., v. 91, n. 1, p. 15-29, 1981.
- ALMEIDA, W.F. Acumulo de inseticida no homem e sua significação epidemiológica. **Revista Brasileira de Saúde Ocupacional**, São Paulo, v. 4, n.1, p. 1-80, 1976.
- ALMEIDA, W.F. **Poluição ambiental por pesticidas**. São Paulo: [s.n.], 1972. 6p.(Mimeogr.).
- AQUINO NETO, F.R. Análise de resíduos e qualidade de vida. **Química Nova**, v.18, n.6, p.597-602, 1995.
- AZEVEDO, F.A. **Determinação dos níveis séricos de inseticidas organoclorados em trabalhadores expostos**. São Paulo: USP, 1979. 100p. Dissertação (Mestrado em Bioquímica) - Universidade de São Paulo, 1979.
- BARCELÓ, D. Environmental protection agency and other methods for the determination of priority pesticides and their transformation products in water. **Journal chromatography**., v. 643, n.1/2, p. 117-143, 1993.
- BENN, F.R., McAULIFFE, C.A. **Química e poluição**. São Paulo: USP, 1981. P.41-66.

- BERBERT, P.R.F., CRUZ, P.F.N. Níveis residuais de BHC (HCH) nos principais rios e lagos da região cacauzeira sul da Bahia. In: ENCONTRO NACIONAL DE ANALISTAS DE RESÍDUOS DE PESTICIDAS, 8, 1984, São Paulo. Relatório. Instituto Adolfo Lutz, 1984. P.55-63.
- BEVENUE, A. The “bioconcentration” aspects of DDT in the environmental. **Residue Reviews**, v.61, p. 37-112, 1976.
- BEVENUE, A., KELLEY, T.W., HYLINS, J.W. Problems in water analysis for pesticides residues. **Journal Chromatography**, v.54, n.1, p.71-76, 1971.
- BRASIL, Supremo Tribunal Federal. Portaria nº 329 de 02 de setembro de 1985. **Diário Oficial** [da Republica Federativa do Brasil], Brasília, v.123, n.168, p.12941, 3 setembro. 1985. Seção 1.
- BRASIL, Supremo Tribunal Federal. Resolução nº 20 de 18 junho 1986. **Diário Oficial** [da Republica Federativa do Brasil], Brasília, v.124, n.143, p.11356-11361, 30 julho. 1986. Seção 1.
- BROOKS, G.T. Pesticides in Britain. In: MATSUMURA, F., BOUSH, G.M., MISATO, T. Environmental toxicology of pesticides. New York: Academic Press, 1972. P.61-114.
- CÁCERES, O., CASTELLAN, O.A.M., MORAES, G. et al. Resíduos de pesticidas clorados em águas das cidades de São Carlos e Araraquara. **Ciência e Cultura**, São Carlos, v. 33, n.12, p. 1622-1626, 1981.
- CELESTE, M.F., CÁCERES, O. Níveis de pesticidas organoclorados na represa do lobo (São Carlos) e nos seus rios tributários. In: ENCONTRO NACIONAL DE ANALISTAS DE RESÍDUOS DE PESTICIDAS, 7, 1983, São Paulo. Relatório. Instituto Adolfo Lutz, 1983. p. 173-182.
- CIOLA, R. **Fundamentos da cromatografia a gás**. São Paulo: Edgard Blucher, 1985. 266p.
- CLESCERI, L.S., GREENBERG, A.E., TRUSSELL, R.R. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 17.ed. 1989.p. 6-181.
- COLLINS, C.H., BRAGA, G.L., BONATO, P.S. **Introdução a métodos cromatográficos**. 4.ed. rev. ampl. Campinas: Unicamp, 1990. 279p.
- DALE, W.E., CURLEY, A., CUETO, JR.C. Hexane extractable chlorinated insecticides in human blood. **Life Science**, v.5, n.1, p.47-54, 1966.

- DEL'ACQUA, A., RIBEIRO, M.L., MAGNANI, R. et al. Sistema para concentração de soluções hexânicas de pesticidas organoclorados. **Química Nova**, v.10, n.3, p. 217-221, 1987.
- DORIGATTI, A. **Aplicação de cromatografia gasosa em estudos de dissipação de herbicida em solo brasileiro**. Campinas, SP: UNICAMP, 1987. 138p. Dissertação (Mestrado em Química)- Universidade Estadual de Campinas, 1987.
- ECKENHAUSEN, F.W., BENNETT, D., BEYNON, K.I. et al. Organochlorine pesticides concentration in perinatal samples from mothers and babies. **Archives of Environmental Health**, v. 36, n. 2, p. 81-92, 1981.
- FERNANDEZ-ALBA, A.R., VALVERDE, A., AGUERA, A. et al. Gas chromatographic determination of organochlorine and pyrethroid pesticides of horticultural concern. **Journal Chromatography**, v. 686, n.2, p. 263-274, 1994.
- GAGNOTTO, S., ELANCO, D. Validando e escrevendo um método analítico. In: ENCONTRO NACIONAL DE ANALISTA DE RESÍDUOS DE PESTICIDAS, 17, 1993, São Paulo. Relatório. Instituto Adolfo Lutz, 1993. P.70-78.
- GALLO, D. **Manual de entomologia agrícola**. 2 ed. São Paulo: Agronômica Ches, 1988. P.187-202.
- GALVÃO, D.M. **Prevenção de acidentes no uso de defensivos**. Brasília, DF: Alterosa, 1980. P.19-20.
- GELMINI, G.A., NOVO, J.P.S. **Defensivo agrícola: informações básicas e legislação**. Campinas: Fundação Cargil, 1987. 577p.
- GODEFROOT, M., STECHELE, M., SANDRA, P. et al. New methods for the quantitative analysis of organochlorine pesticide and polychlorinated biphenyls. **Journal High Resolution Chromatography & Chromatography Communications**, v.5, n.1, p. 75-79, 1982.
- HAMAKAMI, M.M., POLESE, L., MINELLI, E.V. et al. Resíduos de pesticidas organoclorados em gema de ovo. In: ENCONTRO NACIONAL DE ANALISTA DE RESÍDUOS DE PESTICIDAS, 16, 1992, São Paulo. Relatório. Instituto Adolfo Lutz, 1992. P.129-141.
- HODGES, L. **Environmental pollution**. 2.ed. New York: Holt, Rinehartland Winston, 1977, p. 251-257.

- HONG, J., EO, Y., RHEE, J. et al. Simultaneous analysis of 25 pesticides in crops using gas chromatography and their identification by gas chromatography- mass spectrometry. **Journal Chromatography**, v. 639, n.2, p. 261-271, 1993.
- JAGER, K.W. **Aldrin, dieldrin, endrin, and telodrin an epidemiological and toxicological study of longtern occupational exposure**. Amsterdam: Elsevier, 1970. 234p.
- JAVARONI, R.C.A., TALAMONI, J., LANDGRAF, M.D. et al. Estudo de degradação de lindano em solução aquosa através de radiação gama. **Química Nova**, v. 14, n.4, p. 237-239, 1991.
- KENAGA, E.E. Evaluation of the hazard of pesticide residues in the environment. In: WATSON, D.L., BROWN, A.W.A. **Pesticide management and insecticide resistance**. New York: Academic, 1977. P. 51-95.
- KOESTER, C.J., CLEMENT, R.E. Analysis of drinking water for trace organics. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, v.24, n.4, p. 263-316, 1993.
- LARA, W.H., BARRETO, H.H.C. Resíduos de pesticidas clorados em água. **Revista Instituto Adolfo Lutz**. São Paulo, v. 32, n.único, p. 69-74, 1972.
- LARA, W.H., BATISTA, G.C. Pesticidas. **Química Nova**, v. 15, n.2. p.161-166, 1992.
- LARINI, L. **Toxicologia dos insetos**. São Paulo: Livros Médicos, 1979, 172p.
- LINO,C.M., SILVEIRA, M.I.N. Resíduos de pesticidas organoclorados em alimentos gordos. **Boletim SPQ**, v. 40, p. 39-41, 1990.
- LISKA, L., KRUPCIK, J., LECLERCO, P.A. The use of solid sorbents for direct accumulation of organic compounds from water matrices-A review of solid-phase extration tecniques. **Journal of Resolution Chromatography**, v. 12, p.577-590, 1989.
- MACHADO NETO, J.G. **Ecotoxicologia de agrotóxicos**. Jaboticabal: FCAV, FUNEP, 1991, 49p.
- MACHADO, P.A.L. Águas no Brasil: aspectos legais. **Ciência Hoje**, São Paulo, v.19, n.110, p. 61-65, 1995.
- MARICONI, F.A.M. **Inseticidas e seu emprego no combate as pragas**. 7ed. São Paulo: Distribuidora, 1985. v.1, p.63 -100.

- MATUO, Y.K., LOPES, J.N.C., MATUO, T. **Contaminação do leite humano por organoclorado DDT, BHC e ciclodienos**. Jaboticabal: FUNEP, 1990. 99p.
- MURI, A.T., BARRETO, H.H.C. Operação unitárias nos métodos de análise. In: WALKYRIA H. LARA. Manual de Análise de Resíduos de Pesticidas. São Paulo: 1984. P.12-14.
- NICKERSON, G.B., LICKENS, S.T. Gas chromatographic evidence for the occurrence of hop oil components in beer. **Journal Chromatography**, v. 21, n. 1, p. 1-5, 1966.
- OLIVEIRA, J.J.V., TOLEDO, M.C.F. Resíduos de agrotóxicos em morangos. **Pesticidas Revista Técnicas Científica**, v.5, p. 95-110, 1995.
- OLIVEIRA, J.M.B., SOARES, I.A.A., SILVA, Z.L. Determinação dos níveis séricos de inseticidas organoclorados em indivíduos não exposto da Faculdade de Farmácia da UFMG. **Revista de Farmácia e Bioquímica da UFMG**, Belo Horizonte, v. 8, n. 1/2, p. 79-86, 1987.
- OLIVEIRA, M.H.H. Solventes. In: WALKYRIA H. LARA. Manual de análise de resíduos de pesticidas. São Paulo: 1984. p.26-32.
- PEREIRA, D.E.D. **Resíduos de pesticidas**. Vitória, E.S: EMCAPA, 1986. 58p.
- PRINCI, F. Toxicology, diagnosis and treatment of chlorinated hydrocarbon insecticide intoxications. **Archives of Industrial Health**, v.16, p.6-333, 1954.
- QUEIROZ, M.E.L.R. de **Dosage de Nitrosamines dans l'eau**. Toulouse, França: Institut National Polytechnique de Toulouse, 1991. 165p. Tese (Doutorado em Química)- Institut National Polytechnique de Toulouse, 1991.
- REIS, F.A.M. Amostragem. In: WALKYRIA H. LARA. Manual de análise de resíduos de pesticidas. São Paulo: 1984. P.1-2.
- RIBEIRO, M.L., DEL'ACQUA, A., MAGNANI, R. et al. Sistema para concentração da solução hexânicas de pesticidas organoclorados. **Química Nova**, v.10, n.3, p. 217-221, 1987.
- ROBINSON, J., RICHARDSON, A., CRABTREE, A.N. et al. Organochlorine residue in marine organisms. **Nature** (Lond.), v. 214, n. 5088-5095, p.1307-1311, 1967.
- SANT'ANA, L.S., VASSILIEFF, I., JOKL, L. Levels of organochlorine insecticides in milk of mothers from urban and rural areas of Botucatu-SP,

Brasil. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 46, n. 6, p. 911-918, 1989.

SOCCOL, C.R. **Contribuição ao estudo da fermentação no estado sólido em relação com a produção de ácido fumárico, biotransformação de resíduo sólido de mandioca por *Rhizopus* e basidiomacromicetos do gênero *Pleurotus***. Curitiba: UFPr, 1994. 228p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Química)- Universidade Federal do Paraná, 1994.

STACHEL, B., BAETJER, K., CETINKAYA, M., et al. On site continuous liquid-liquid extraction of nonpolar organic compounds in water. **Analytical Chemistry**, v.53, n.9, p. 1469-1472, 1981.

TAN, G.H., VIJAYALETCHUMY, K. Determination of organochlorine pesticide residues in river sediments by soxhlet extraction with hexane-acetone. **Pesticide Science**, v. 40, n.2, p. 121-126, 1994.

THOMAS, Q.V., STORK, J.R., LAMMERT, S.L. The chromatographic and GC/MS analysis of organic priority pollutants in water. **Journal Chromatography Science**, v.18, n.11, p. 583-593, 1980.

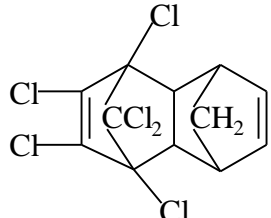
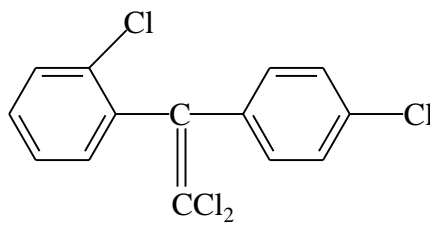
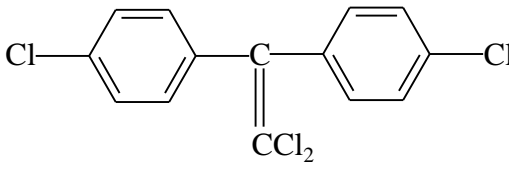
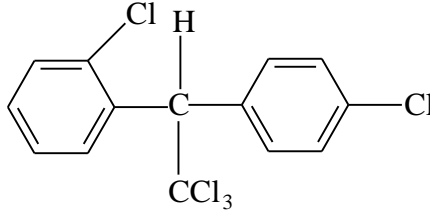
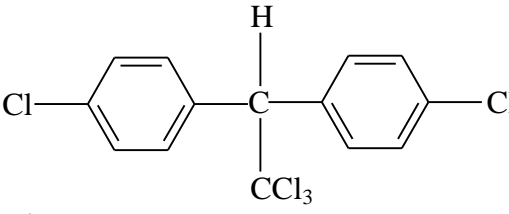
TOMLIN, C.A. **World compendium the pesticide manual** - incorporating the agrochemicals handbook. 10. ed. Cambridge: British Crop Protection Council, Royal Society of Chemistry, 1994. 1341p.

VALENTE, O.F., RIBEIRO, J.C., NETO, F.P. Rede de drenagem e sistema viário da bacia do Rio turvo Sujo. **Revista Ceres**, Viçosa, MG, v.24, n.3, p. 128-133, 1977.

APÊNDICE

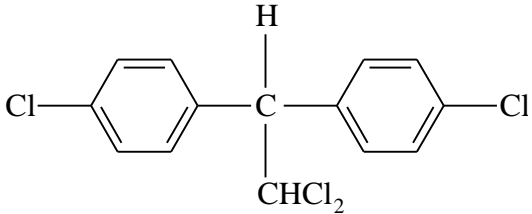
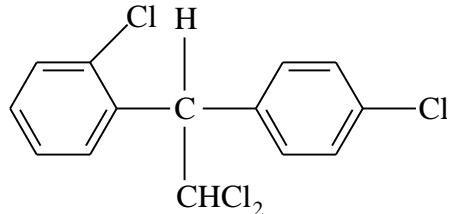
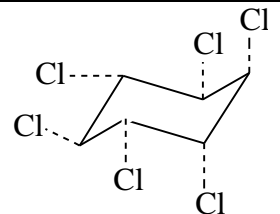
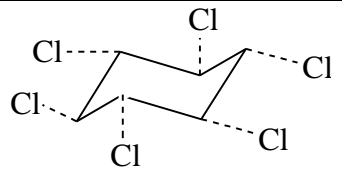
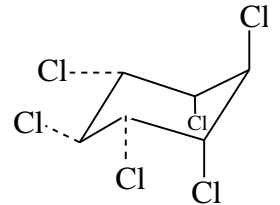
APÊNDICE

Quadro 1A - Principais tipos de inseticidas organoclorados

Estrutura (Nome químico)	Nome comercial
 <p>1,2,3,4,10,10-hexacloro-1,4,4a,5,8,8a-hexahidro-exo-1,4-endo-5,8-dimetanonaftaleno</p>	Aldrin
 <p>1-cloro-2-(2,2-dicloro-1-(4-clorofenil)etenil)-benzeno</p>	op'-DDE
 <p>1,1'-(dicloroetenilidene)bis(4-clorobenzeno)</p>	pp'-DDE
 <p>1-cloro-2-(2,2,2-tricloro-1-(4-clorofenil)etil)-benzeno</p>	op'-DDT
 <p>1,1'-(2,2,2-tricloroetilidene)bis(4-clorobenzeno)</p>	pp'-DDT

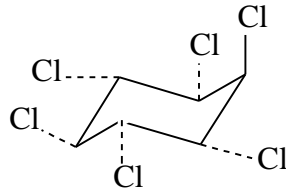
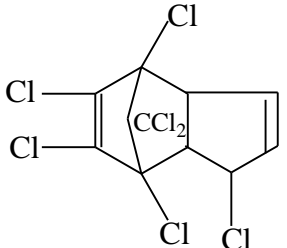
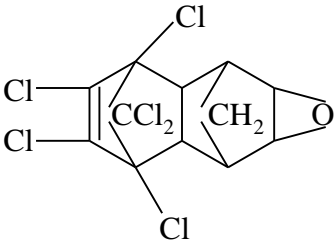
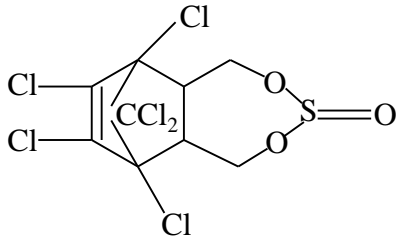
Continua...

Quadro 1A, cont.

Estrutura (Nome químico)	Nome comercial
 <p data-bbox="279 571 813 694">1,1'-(2,2-dicloroetilidene)bis(4-cloro-benzeno)</p>	pp'-DDD
 <p data-bbox="327 918 782 1041">1-cloro-2-(2,2-dicloro-1-(4-clorofenil)etil)-benzeno</p>	op'-DDD
 <p data-bbox="406 1265 686 1344">1α,2α,3β,4α,5β,6β-hexaclorociclohexano</p>	α HCH
 <p data-bbox="375 1534 718 1612">1α,2β,3α,4β,5α,6β-hexaclorociclohexano</p>	β HCH
 <p data-bbox="406 1825 686 1904">1α,2α,3β,4α,5α,6β-hexaclorociclohexano</p>	γ HCH

continua...

Quadro 1A, cont.

Estrutura (Nome químico)	Nome comercial
 <p>1α,2α,3α,4β,5α,6β-hexaclorociclohexano</p>	<p>δHCH</p>
 <p>1,4,5,6,7,8,8-heptacloro-3a,4,7,7a-tetrahydro-4,7-metanoidene</p>	<p>Heptacloro</p>
 <p>1,2,3,4,10,10-hexacloro-1,4,4a,5,6,7,8,8a-octahidro-6,7-epoxi-1,4:5,8-dimetanonoftaleno</p>	<p>Dieldrin</p>
 <p>1,4,5,6,7,7-hexacloro-8,9,10-trinorbornano-5-en-2,3-ilenebismetileno</p>	<p>Endosulfan</p>

Fonte: TOMLIN, 1994, LARINI, 1979